



Universitat de Lleida
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària (ETSEA)

Universitat de Lleida – Universitat Autònoma de Barcelona – Universitat de Barcelona –
Universidad Pública de Navarra

Trabajo de Fin de Máster en Gestió de Sòls i Aigües
Tipo: Investigación

NIVELES DE Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb Y Zn EN LOS SUELOS DE RIBERA DE LA CUENCA DEL RIO TURIA

MARÍA LARIOS BAYONA

Dirigido por:

Eugenia Gimeno García
Vicente Andreu Pérez
Esther Martí Vergé

Barcelona, 21 de Julio de 2014

A mi abuelo, que de una manera o de otra ha estado muy presente en este trabajo.

A Eugenia, por su infinita paciencia, por enseñarme, por su tiempo y por sonreír.

A todos mis compañeros del CIDE por hacerme sentir parte de la familia y por apoyarme en la realización de este trabajo.

"Nada es veneno, todo es veneno. La diferencia está en la dosis".

Paracelso (alquimista, médico y astrónomo suizo, 1493–1541)

INDICE DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	I
LISTA DE FIGURAS	IV
RESUMEN	IX
CONTEXO	XI
1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	1
2. INTRODUCCIÓN	2
2.1. Las funciones del suelo y su relación con la contaminación	2
2.2. Origen y fuentes de contaminación de metales pesados en suelos	4
2.2.1. Origen natural	4
2.2.2. Agricultura	5
2.2.3. Ganadería	6
2.2.4. Estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs)	6
2.2.5. Industria	7
2.2.6. Incendios forestales	8
2.3. Características de los metales pesados	9
2.3.1. Cadmio (Cd)	10
2.3.2. Cobalto (Co)	11
2.3.3. Cromo (Cr)	11
2.3.4. Cobre (Cu)	12
2.3.5. Níquel (Ni)	12
2.3.6. Plomo (Pb)	13
2.3.7. Zinc (Zn)	14
2.4. Aspectos de los metales pesados que influyen en su toxicidad y biodisponibilidad	15
2.4.1. Constante de solubilidad, k_s	15
2.4.2. Estado de oxidación	15
2.4.3. Especiación	15
2.5. Procesos y mecanismos más importantes que controlan la contaminación en el suelo por metales pesados	16
2.6. Propiedades de los suelos que influyen en la dinámica de los metales pesados	18
2.6.1. Materia Orgánica	18
2.6.2. Textura	19
2.6.3. Carbonatos	20
2.6.4. Acidez o alcalinidad del suelo: pH	21
2.6.5. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	21
2.6.6. Condiciones redox	22
2.6.7. Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn	22
2.6.8. Salinidad	23

3. AREA DE ESTUDIO	24
3.1. Clima	27
3.2. Litología	30
3.3. Vegetación	33
3.4. Tipo y usos del suelo	41
4. METODOLOGÍA	43
4.1. Muestreo de suelos	43
4.2. Técnicas y determinaciones analíticas de las características del suelo	47
4.2.1. Humedad gravimétrica	47
4.2.2. Reacción del suelo	47
4.2.3. Conductividad eléctrica	48
4.2.4. Materia Orgánica	48
4.2.5. Carbonatos	48
4.2.6. Capacidad de Intercambio catiónico	49
4.2.7. Bases de cambio	50
4.2.8. Análisis granulométrico	50
4.3. Análisis del contenido total de metales pesados en suelos	51
4.4. Análisis del contenido extraíble de metales pesados en suelos	52
4.5. Determinación por espectrofotometría de absorción atómica a llama (EAA-llama)	52
4.6. Análisis estadístico de los datos	54
4.6.1. Estadística descriptiva	54
4.6.2. Estudio de los valores discordantes: diagramas de caja	55
4.6.3. Estudio de la distribución de las poblaciones	55
4.6.4. Pruebas de significación	56
4.6.5. Test no paramétricos	56
a) Prueba U de Mann -Whitney	57
b) Prueba H de Kruskal-Wallis	57
4.6.6. Análisis de correlación	57
4.7. Elaboración de la cartografía	57
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
5.1. Propiedades y características de los suelos	58
5.1.1. Reacción del suelo	59
5.1.2. Conductividad Eléctrica (CE)	60
5.1.3. Carbonatos	61
5.1.4. Materia orgánica	62
5.1.5. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y Bases de Cambio (Na, K, Ca, Mg)	63
• CIC	63

• Calcio	64
• Potasio	65
• Magnesio	66
• Sodio	67
5.1.6. Textura	68
• Arena	68
• Limo	69
• Arcilla	70
5.2. Relaciones estadísticas entre las propiedades y características de los suelos	72
5.3. Metales pesados en los suelos	74
5.3.1. Contenidos de metales pesados extraíbles	75
• Suelos Agrícolas	76
• Suelos Forestales	77
• Suelos Forestales Quemados	78
5.3.2. Relaciones entre los contenidos de metales pesados extraíbles	79
• Suelos Agrícolas	79
• Suelos Forestales	80
5.3.3. Contenido de metales pesados totales	81
• Suelos Agrícolas	81
• Suelos Forestales	82
• Suelos Forestales Quemados	83
5.3.4. Relaciones entre los contenidos de metales pesados totales	84
• Suelos Agrícolas	84
• Suelos Forestales	85
5.4. Relaciones entre las variables edáficas y los contenidos extraíbles de metales pesados	86
• Suelos Agrícolas	86
• Suelos Forestales	87
5.5. Relaciones entre las variables edáficas y los contenidos totales de metales pesados	89
• Suelos Agrícolas	89
• Suelos Forestales	90
5.6. Índices de movilidad relativa y biodisponibilidad de metales pesados	94
5.7. Distribución espacial de los metales pesados en la cuenca del río Turia	96
5.7.1. Índice de Biodisponibilidad	97
5.7.2. Contenido total de metales pesados	106
5.8. Comparación de los niveles de metales pesados obtenidos con la legislación europea y nacional	126
6. CONCLUSIONES	132
7. REFERENCIAS	135
8. ANEXO	145

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 2.1. Concentración de metales pesados en suelos expresados en mg kg⁻¹ (FAO, 2003).</i>	4
<i>Tabla 2.2. Cantidad de metales pesados (en mg kg⁻¹ de materia seca) adicionados a los suelos agrícolas a través de diferentes fuentes (Kabata-Pendias y Pendias, 1984; Colomer y Sánchez, 2000).</i>	5
<i>Tabla 2.3. Concentraciones máximas de metales en fertilizantes de suelos, expresadas en mg kg⁻¹ de materia seca (BOE, 1998).</i>	6
<i>Tabla 2.4. Potencial de contaminación por la actividad industrial (Instituto de Hidrología y Medio Natural de la Universidad Politécnica de Valencia).</i>	8
<i>Tabla 2.5. Características de los metales pesados estudiados (Davies, 1980; Adriano, 2001).</i>	9
<i>Tabla 2.6. Niveles de materia orgánica (expresados en porcentaje) en función del tipo de suelo (Giménez y Bratos, 1985, citado en Micó, 2005).</i>	19
<i>Tabla 2.7. Valores medios de CIC en función de la textura (expresado en cmol kg⁻¹)(Fernández Fernández et al., 2001).</i>	22
<i>Tabla 4.1. Información sobre los puntos de muestreo de suelo.</i>	45
<i>Tabla 4.2. Comprobación de la rampa de temperatura.</i>	51
<i>Tabla 4.3. Parámetros instrumentales considerados para la determinación de metales pesados, CIC y bases de cambio (Na⁺, K⁺ y Mg⁺²) por EAA-llama.</i>	54
<i>Tabla 4.4. Tests de contraste para la prueba ANOVA de un factor.</i>	56
<i>Tabla 5.1. Valores medios de las principales propiedades y características edáficas en función de los diferentes usos.</i>	58
<i>Tabla 5.2. Estadísticos descriptivos del pH en la pasta saturada (pH_{H2O}) y pH en KCl medidos en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.</i>	59
<i>Tabla 5.3. Estadísticos descriptivos de la conductividad eléctrica medida en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.</i>	61
<i>Tabla 5.4. Estadísticos descriptivos del porcentaje de carbonatos en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.</i>	62
<i>Tabla 5.5. Estadísticos descriptivos del porcentaje de materia orgánica en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.</i>	63
<i>Tabla 5.6. Estadísticos descriptivos de la CIC en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.</i>	64
<i>Tabla 5.7. Estadísticos descriptivos del contenido en Calcio en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.</i>	65
<i>Tabla 5.8. Estadísticos descriptivos del contenido en potasio en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.</i>	66

<i>Tabla 5.9. Estadísticos descriptivos del contenido en magnesio en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.</i>	67
<i>Tabla 5.10. Estadísticos descriptivos del contenido de sodio en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.</i>	68
<i>Tabla 5.11. Estadísticos descriptivos para el porcentaje de arena en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.</i>	69
<i>Tabla 5.12. Estadísticos descriptivos del porcentaje de limo en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.</i>	70
<i>Tabla 5.13. Estadísticos descriptivos para el porcentaje de arcilla en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.</i>	71
<i>Tabla 5.14. Correlaciones entre las propiedades y características de los suelos agrícolas.</i>	73
<i>Tabla 5.15. Correlaciones entre las propiedades y características de los suelos forestales.</i>	74
<i>Tabla 5.16. Valores medios del contenido de metales pesados extraíbles y totales en función del uso del suelo.</i>	75
<i>Tabla 5.17. Estadísticos descriptivos de metales pesados extraíbles en suelos agrícolas.</i>	76
<i>Tabla 5.18. Estadísticos descriptivos de los metales pesados extraíbles en suelos forestales.</i>	77
<i>Tabla 5.19. Estadísticos descriptivos de los metales pesados extraíbles en suelos forestales quemados.</i>	78
<i>Tabla 5.20. Análisis de correlaciones entre los contenidos de metales pesados extraíbles en suelos agrícolas.</i>	80
<i>Tabla 5.21. Análisis de correlaciones entre los contenidos de metales pesados extraíbles en suelos forestales.</i>	80
<i>Tabla 5.22. Estadísticos descriptivos de los metales pesados totales medidos en mg kg^{-1} en suelos agrícolas.</i>	81
<i>Tabla 5.23. Estadísticos descriptivos de los metales pesados totales medidos en mg kg^{-1} en suelos forestales.</i>	82
<i>Tabla 5.24. Estadísticos descriptivos de los metales pesados totales medidos en mg kg^{-1} en suelos forestales quemados.</i>	83
<i>Tabla 5.25. Análisis de correlaciones entre los contenidos de metales pesados totales en suelos agrícolas.</i>	85
<i>Tabla 5.26. Análisis de correlaciones entre los contenidos de metales pesados totales en suelos agrícolas.</i>	85
<i>Tabla 5.27. Análisis de correlación entre los contenidos de metales pesados extraíbles y las variables edáficas de los suelos agrícolas.</i>	86

<i>Tabla 5.28. Análisis de correlación entre los contenidos de metales pesados extraíbles y las variables edáficas de los suelos forestales.</i>	87
<i>Tabla 5.29. Valores medios de los contenidos extraíbles de metales pesados en los suelos de la cuenca del Turia en función de la clase textural.</i>	88
<i>Tabla 5.30. Estadísticos descriptivos de los contenidos de metales pesados extraíbles en función de la clase textural.</i>	88
<i>Tabla 5.31. Análisis de correlación entre los contenidos de metales pesados totales y las variables edáficas de los suelos agrícolas.</i>	90
<i>Tabla 5.32. Relaciones estadísticas entre los contenidos de metales pesados totales y las variables edáficas de los suelos forestales.</i>	91
<i>Tabla 5.33. Valores medios de los contenidos totales de metales pesados en los suelos de la cuenca del Turia en función de la clase textural.</i>	92
<i>Tabla 5.34. Estadísticos descriptivos de los contenidos de metales pesados totales en función de la clase textural.</i>	92
<i>Tabla 5.35. Orden de movilidad relativa (relación extraíble/total) y de biodisponibilidad de metales pesados en función del uso del suelo.</i>	96
<i>Tabla 5.36. Límites máximos de metales pesados en el suelo, según la Ley Federal Alemana (European Comission, 2001).</i>	126
<i>Tabla 5.37. Valores máximos de metales pesados en suelos en distintos países.</i>	127
<i>Tabla 5.38. Valores máximos admisibles por la legislación de algunos países referente a la contaminación por metales pesados en suelos agrícolas.</i>	128
<i>Tabla 5.39. Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para metales pesados en la Comunidad Andaluza (CMAJA, 1999).</i>	129
<i>Tabla 5.40. Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para metales pesados en distintas Comunidades Autónomas.</i>	130

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1. Principales funciones del suelo (Fuente: adaptado de Blum, 1998).</i>	2
<i>Figura 2.2. Procesos y componentes del suelo que controlan la movilidad de los metales pesados (Fuente: McLean y Bledsoe, 1992; Adriano, 2001).</i>	17
<i>Figura 2.3. Influencia del pH sobre la adsorción de algunos metales y oxianiones metálicos sobre hidróxidos de Fe amorfo (Fuente: Manzione y Merrill, 1989).</i>	21
<i>Figura 2.4. Cationes adsorbidos en el complejo de cambio (Fuente: Elaboración propia).</i>	22
<i>Figura 3.1. Imágenes del cauce del río Turia (Fuente: Equipo EFAMED).</i>	25
<i>Figura 3.2. Cuenca del río Turia y las cuatro grandes zonas de estudio (Fuente: Equipo EFAMED).</i>	26
<i>Figura 3.3. Temperatura media anual de España. (Fuente: Agencia Estatal de Meteorología (AEMET)).</i>	27
<i>Figura 3.4. Precipitación media anual de España (Fuente: AEMET).</i>	28
<i>Figura 3.5. Climograma de Gaussen de la estación de Teruel para el período 1971 – 2000. Datos obtenidos a partir de AEMET (Fuente: Elaboración propia).</i>	28
<i>Figura 3.6. Climograma de Gaussen de la estación de Valencia para el período 1971 – 2000. Datos obtenidos a partir de AEMET (Fuente: Elaboración propia).</i>	29
<i>Figura 3.7. Mapa climático de España, según la clasificación de Köppen (Fuente: AEMET).</i>	29
<i>Figura 3.8. Agrupaciones litológicas de la Confederación Hidrográfica del Júcar (CHJ) (Fuente: CHJ).</i>	30
<i>Figura 3.9. Ejes tectónicos de la llanura aluvial del río Turia (Fuente: Carmona, 1990).</i>	33
<i>Figura 3.10. Vegetación de ribera.</i>	34
<i>Figura 3.11. Especies vegetales de la Sierra de Gúdar.</i>	35
<i>Figura 3.12. Especies vegetales de la Sierra de Albarracín.</i>	36
<i>Figura 3.13. Especies vegetales de la parte central alta de la cuenca del Turia.</i>	37
<i>Figura 3.14. Vegetación gipsícola.</i>	38
<i>Figura 3.15. Especies vegetales de la parte central baja de la cuenca del Turia.</i>	39
<i>Figura 3.16. Vegetación y tipos de cultivo en la llanura aluvial del Turia. (Fuente: Generalitat Valenciana, 2008a).</i>	40
<i>Figura 4.1. Localización de los puntos de muestreo (Fuente: Elaboración propia).</i>	44
<i>Figura 4.2. Identificación de valores discordantes en el diagrama de caja. (Fuente: Elaboración propia).</i>	55

<i>Figura 5.1. Diagrama de caja del pH medido en la pasta saturada.</i>	60
<i>Figura 5.2. Diagrama de caja de la conductividad eléctrica.</i>	61
<i>Figura 5.3. Diagrama de caja de los carbonatos.</i>	62
<i>Figura 5.4. Diagrama de caja de la materia orgánica.</i>	63
<i>Figura 5.5. Diagrama de caja para la capacidad de intercambio catiónico ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$).</i>	64
<i>Figura 5.6. Diagrama de caja del contenido de calcio ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$).</i>	65
<i>Figura 5.7. Diagrama de caja del contenido en potasio ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$).</i>	66
<i>Figura 5.8. Diagrama de caja del contenido en magnesio ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$).</i>	67
<i>Figura 5.9. Diagrama de caja del contenido de sodio ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$).</i>	68
<i>Figura 5.10. Diagrama de caja para el porcentaje de arena.</i>	69
<i>Figura 5.11. Diagrama de caja para el porcentaje de limo.</i>	70
<i>Figura 5.12. Diagrama de caja para el porcentaje de arcilla.</i>	71
<i>Figura 5.13. Diagrama de caja para el contenido de metales pesados extraíbles (cromo, cobre, plomo y zinc, respectivamente) en suelos agrícolas medido en mg kg^{-1}.</i>	76
<i>Figura 5.14. Diagrama de caja para el contenido de metales pesados extraíbles (cromo, cobre, plomo y zinc, respectivamente) en suelos forestales medidos en mg kg^{-1}.</i>	77
<i>Figura 5.15. Diagrama de caja para el contenido de metales pesados extraíbles (cromo, cobre, plomo y zinc, respectivamente) en suelos forestales quemados medidos en mg kg^{-1}.</i>	79
<i>Figura 5.16. Diagrama de caja del contenido en metales pesados totales (Cr, Cu, Ni, Pb y Zn respectivamente, en mg kg^{-1}) en suelos agrícolas.</i>	82
<i>Figura 5.17. Diagrama de caja del contenido en metales pesados totales (Cr, Cu, Ni, Pb y Zn respectivamente, en mg kg^{-1}) en suelos forestales.</i>	83
<i>Figura 5.18. Diagrama de caja del contenido en metales pesados totales (Cr, Cu, Ni, Pb y Zn respectivamente, en mg kg^{-1}) en suelos forestales quemados.</i>	84
<i>Figura 5.19. Diagrama de caja para el contenido total de cromo (mg kg^{-1}) en función de la clase textural (1) franco-arcillo-limosa, (2) franco-arcillosa, (3) arcillosa y arcillo-limosa.</i>	93
<i>Figura 5.20. Diagrama de caja para el contenido total de níquel (mg kg^{-1}) en función de la clase textural (1) franco-arcillo-limosa, (2) franco-arcillosa, (3) arcillosa y arcillo-limosa.</i>	94

<i>Figura 5.21. Diagrama de caja para el contenido total de zinc (mg kg^{-1}) en función de la clase textural (1) franco-arcillo-limosa, (2) franco-arcillosa, (3) arcillosa y arcillo-limosa.</i>	94
<i>Figura 5.22. Distribución espacial del índice de biodisponibilidad del cobre. (Fuente: Elaboración propia).</i>	98
<i>Figura 5.23. Evolución del índice de biodisponibilidad del cobre a lo largo de la cuenca del río Turia. (Fuente: Elaboración propia).</i>	99
<i>Figura 5.24. Distribución espacial del índice de biodisponibilidad del cromo. (Fuente: Elaboración propia).</i>	100
<i>Figura 5.25. Evolución del índice de biodisponibilidad del cromo a lo largo de la cuenca del río Turia. (Fuente: Elaboración propia).</i>	100
<i>Figura 5.26. Distribución espacial del índice de biodisponibilidad del plomo. (Fuente: Elaboración propia).</i>	102
<i>Figura 5.27. Evolución del índice de biodisponibilidad del plomo a lo largo de la cuenca del río Turia. (Fuente: Elaboración propia).</i>	103
<i>Figura 5.28. Distribución espacial del índice de biodisponibilidad del zinc. (Fuente: Elaboración propia).</i>	104
<i>Figura 5.29. Evolución del índice de biodisponibilidad del zinc a lo largo de la cuenca del río Turia. (Fuente: Elaboración propia).</i>	105
<i>Figura 5.30. Distribución espacial del contenido total de cobre. (Fuente: Elaboración propia).</i>	107
<i>Figura 5.31. Evolución del contenido total de cobre a lo largo de la cuenca del río Turia. (Fuente: Elaboración propia).</i>	108
<i>Figura 5.32. Distribución espacial del contenido total de cromo. (Fuente: Elaboración propia).</i>	109
<i>Figura 5.33. Evolución del contenido total de cromo a lo largo de la cuenca del río Turia. (Fuente: Elaboración propia).</i>	110
<i>Figura 5.34. Distribución espacial del contenido total de níquel. (Fuente: Elaboración propia).</i>	111
<i>Figura 5.35. Evolución del contenido total de níquel a lo largo de la cuenca del río Turia (Fuente: Elaboración propia).</i>	112
<i>Figura 5.36. Distribución espacial del contenido total de plomo (Fuente: Elaboración propia).</i>	113
<i>Figura 5.37. Evolución del contenido total de plomo a lo largo de la cuenca del río Turia. (Fuente: Elaboración propia).</i>	114
<i>Figura 5.38. Distribución del contenido total de zinc. (Fuente: Elaboración propia).</i>	115

<i>Figura 5.39. Evolución del contenido total de zinc a lo largo de la cuenca del río Turia. (Fuente: Elaboración propia).</i>	116
<i>Figura 5.40. Distribución espacial del índice de movilidad relativa del cobre. (Fuente: Elaboración propia).</i>	118
<i>Figura 5.41. Evolución del índice de movilidad relativa del cobre a lo largo de la cuenca del río Turia. (Fuente: Elaboración propia).</i>	119
<i>Figura 5.42. Distribución espacial del índice de movilidad relativa del cromo. (Fuente: Elaboración propia).</i>	120
<i>Figura 5.43. Evolución del índice de movilidad relativa del cromo a lo largo de la cuenca del río Turia. (Fuente: Elaboración propia).</i>	121
<i>Figura 5.44. Distribución espacial del índice de movilidad relativa del plomo. (Fuente: Elaboración propia).</i>	122
<i>Figura 5.45. Evolución del índice de movilidad relativa del plomo a lo largo de la cuenca del río Turia. (Fuente: Elaboración propia).</i>	123
<i>Figura 5.46. Distribución espacial del índice de movilidad relativa del zinc. (Fuente: Elaboración propia).</i>	124
<i>Figura 5.47. Evolución del índice de movilidad relativa del zinc a lo largo de la cuenca del río Turia. (Fuente: Elaboración propia).</i>	125
<i>Figura 8.1. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 45.05, correspondiente al Valle del Alfambra entre Teruel y Visiedo. (Fuente: Equipo EFAMED).</i>	146
<i>Figura 8.2. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 14.30, correspondiente a la sierra de Albarracín. (Fuente: Equipo EFAMED).</i>	147
<i>Figura 8.3. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 45.07, correspondiente al Valle y los llanos del Guadalaviar entre Cella y Teruel. (Fuente: Equipo EFAMED).</i>	148
<i>Figura 8.4. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 45.13, correspondiente al surco de Ademuz. (Fuente: Equipo EFAMED).</i>	149
<i>Figura 8.5. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 14.39, correspondiente a las sierras de Chelva –La Serranía. (Fuente: Equipo EFAMED).</i>	150
<i>Figura 8.6. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 14.40, correspondiente a las sierras del Negrete y de los Bosques. (Fuente: Equipo EFAMED).</i>	151
<i>Figura 8.7. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 64.10, correspondiente a los regadíos del Turia. (Fuente: Equipo EFAMED).</i>	152
<i>Figura 8.8. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 64.11, correspondiente al Pla de Quart. (Fuente: Equipo EFAMED).</i>	153

RESUMEN

El desarrollo de la actividad agrícola e industrial durante el siglo XX, ha liberado al medio un gran número de contaminantes químicos, entre ellos metales pesados, que están comprometiendo la capacidad autodepuradora de los suelos. Las cuencas hidrológicas son áreas idóneas que reflejan la creciente presión antrópica y sus efectos. En este trabajo se ha analizado el contenido (extraíble y total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, mediante espectrometría de absorción atómica con llama en los suelos de ribera de la cuenca del río Turia (enmarcada dentro de las provincias de Valencia y Teruel), distinguiendo entre uso agrícola, forestal y forestal quemado. Los contenidos de cadmio y cobalto (total y extraíble), y níquel extraíble, se situaron por debajo del límite de detección del espectrofotómetro. En los suelos agrícolas se cuantificaron los niveles de metales pesados más altos. El contenido en plomo (extraíble y total) fue superior en suelos forestales quemados que en suelos forestales debido a los efectos del incendio. Las correlaciones obtenidas entre todos los metales pesados extraíbles en suelos agrícolas reflejan un origen antrópico común debido al uso de fertilizantes y productos fitosanitarios. Plomo y cobre resultaron ser los elementos con mayores índices de movilidad y biodisponibilidad en todos los usos. Por lo general, los niveles de metales pesados más elevados se encontraron en los tramos inferiores de la cuenca del río Turia. Cuatro de las muestras analizadas, correspondientes a plomo y cobre, sobrepasaron los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para uso agrícola de diversas Comunidades Autónomas. Dada la peligrosidad que presentan estos metales pesados de contaminar otros compartimentos ambientales, se considera necesario realizar un muestreo más amplio que permita determinar la causa de las elevadas concentraciones encontradas, con el fin de conocer con mayor precisión si esas zonas constituyen puntos calientes de contaminación.

RESUM

El desenvolupament de la activitat agrícola i industrial durant el segle XX, ha alliberat al medi una gran quantitat de contaminants químics, entre els quals es troben els metalls pesants, els quals estan comprometent la capacitat autodepuradora dels sòls. Les conques hidrogràfiques són àrees idònies que reflexen aquestes pressions antròpiques i els seus efectes. En aquest treball, s'ha analitzat el contingut (extraíble i total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn, mitjançant espectrometria d'absorció atòmica a flama en els sòls de ribera de la conca del riu Túria (enmarcada dins de les províncies de Valencia i Teruel), diferenciant entre ús agrícola, forestal i forestal cremat. Els continguts de cadmi i cobalt (total i extraíble), i níquel extraíble, es situaren per sota del límit de detecció del espectrofotòmetre. En sòls agrícoles es quantificaren els nivells més elevats de metalls pesants. El contingut en plom (extraíble i total) va ser superior en sòls forestals cremats que en sòls forestals degut als efectes de l'incendi. Les correl·lacions obtingudes entre tots els metalls pesants extraïbles en sòls agrícoles, reflexen un origen antròpic comú degut a l'ús de fertilizants i productes fitosanitaris. Plom i coure varen ser els elements amb els índex de mobilitat i biodisponibilitat més elevats per a tots els usos. De forma general, els majors nivells de metalls pesants es trobaren en els trams inferiors de la conca del riu Túria. Quatre de les mostres analitzades, corresponents a plom i coure, sobrepassaren els Nivells Genèrics de Referència (NGR) per a l'ús agrícola de diverses Comunitats Autònomes. Degut a la perillositat que presenten aquests metalls pesants de contaminar altres compartiments ambientals, es considera necessari realitzar un mostreig més ampli que permetés determinar la causa de les elevades concentracions trobades, amb la finalitat de conèixer amb major precisió si aquestes zones constitueixen punts calents de contaminació.

ABSTRACT

The development of agriculture and industry in the twentieth century, has resulted in the release to the environment of a large number of chemical contaminants, including heavy metals, which are compromising the self-purifying capacity of soils. Watersheds are the best areas that reflect the increasing human pressure and its effects. In this work, the (extractable and total) content of Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn has been analyzed, using flame atomic absorption spectroscopy in riparian soils of the river Turia basin (demarcated within the provinces of Valencia and Teruel, in the East of Spain) distinguishing agriculture, forest and burned forest. Cadmium and cobalt contents (extractable and total), and extractable nickel were below the detection limit of the spectrophotometer. In agricultural soils, higher levels of heavy metals were quantified. Lead content (extractable and total) was higher in burned forest soils than in forest soils due to the effects of fire. Correlations among all extractable heavy metals in agricultural soils reflect a common anthropogenic origin due to the use of fertilizers and pesticides. Lead and copper were found to be the elements with higher mobility and bioavailability in all land uses. In general, higher levels of heavy metals were found in the lower sections of the river Turia basin. Four of the samples corresponding to lead and copper exceeded Generic Reference Levels (NGR) for agricultural use in several Autonomous Communities. Given the risk of these heavy metals to contaminate other environmental compartments, it is considered necessary to conduct a broader sampling to determine the cause of the high concentrations found, in order to know more accurately whether these areas are hotspots of contamination.

CONTEXTO

En las últimas décadas, ha aumentado la preocupación por la conservación de los recursos naturales desde una perspectiva sostenible, debido a la importancia de cubrir las necesidades de la población, principalmente de aquellos recursos necesarios para el abastecimiento de agua y alimentos. En consecuencia, se han desarrollado numerosas iniciativas legislativas a nivel regional, nacional y europeo, para proteger y garantizar la calidad de los recursos naturales, como el agua y el suelo. Las presiones más importantes a las que están sometidos estos recursos provienen del desarrollo humano en sus diferentes expresiones (agrícola, urbano, industrial, etc.). Las cuencas hidrológicas son áreas idóneas que reflejan estas presiones y sus efectos, y son las unidades de gestión consideradas por la Directiva Marco del Agua (Directiva 2000/60/CE). Para la reducción de la contaminación difusa del suelo relacionada con las aguas superficiales, el enfoque integrador que ofrece la Directiva Marco del Agua es relevante para mejorar también la calidad de los suelos y de los sedimentos.

La presente memoria es el resultado del Trabajo de Fin de Máster en Gestió de Sòls i Aigües (Universitat de Lleida), que se ha realizado en el Centro de Investigaciones sobre Desertificación-CIDE (CSIC, UV, GV) de Valencia, en el marco del proyecto “*Estudio de la fragilidad ambiental de una cuenca mediterránea (río Turia) respecto a la presión humana a través de una aproximación global a la forensía medioambiental*” (EFAMED), CGL-2011-29703-C02-01.

La finalidad del proyecto EFAMED es evaluar las condiciones reales de degradación de una cuenca hidrológica mediterránea (río Turia), principalmente por influencia antrópica, determinar su alcance y su distribución espacial, los riesgos implicados y su posible evolución.

El presente trabajo se enmarca en la fase inicial del proyecto, y se centra en evaluar la presencia y niveles de metales pesados en suelos de la cuenca del río Turia.

1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

El crecimiento de la población que ha tenido lugar durante el siglo XX, ha propiciado el desarrollo de la actividad industrial y agrícola. Debido a esto, un gran número de contaminantes químicos están siendo liberados e incorporados a los ecosistemas, y a los suelos, como componente fundamental de los mismos, comprometiendo su capacidad autodepuradora. Entre los principales contaminantes se incluyen los metales pesados (Cd, Cu, Pb, Zn, Hg, As, Ni, Cr, entre otros), los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), las dioxinas y los bifenilo policlorados (PCBs), pesticidas persistentes como el DDT y similares, y varios compuestos de nitrógeno y fósforo responsables de la contaminación de las aguas subterráneas y del riesgo de eutrofización de las aguas superficiales.

La importancia del estudio de metales pesados en las cuencas de los ríos, se debe principalmente a la elevada toxicidad de estos elementos, su alta persistencia y a la acumulación de muchos de ellos en los organismos vivos (Rosas, 2001). Los metales pesados, a diferencia de los contaminantes orgánicos, son sustancias no biodegradables, tienen tendencia a formar asociaciones con sustancias de tipo mineral (carbonatos, sulfatos, silicatos, etc.), y en menor grado, con sustancias orgánicas, mediante fenómenos de intercambio iónico, absorción, quelación o formación de combinaciones químicas (Chapman, 2003). Todas estas asociaciones favorecen su acumulación en el medio ambiente, interfiriendo negativamente en las funciones del mismo. Las aguas suelen ser el camino natural a partir del cual estos contaminantes se integran en el ciclo global del ecosistema. También se acumulan en los suelos, pudiendo alterar sus propiedades y sus principales funciones, y en los sedimentos, donde un cambio en las condiciones del medio, como el caudal del río, el pH o el oxígeno disuelto entre otras, puede liberarlos a la masa de agua.

En relación con los aspectos mencionados anteriormente, este trabajo se centra en el estudio de siete metales pesados en la cuenca hidrológica del río Turia y se plantea los siguientes objetivos:

1. Evaluar la presencia y los niveles de metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en suelos de ribera del cauce del río Turia, tanto de sus contenidos totales como extraíbles.
2. Establecer las relaciones entre las propiedades de los suelos y los contenidos en metales pesados.
3. Identificar las zonas con mayor nivel de degradación en la cuenca hidrológica del río Turia, que permitan seleccionar futuras zonas de estudio, en las que analizar los flujos químicos de los contaminantes a escala detallada.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Las funciones del suelo y su relación con la contaminación

Las definiciones de “suelo” son muy variadas dependiendo de su función. Desde el punto de vista agrícola, i.e., se define como una entidad natural dinámica de la superficie de la tierra donde crecen las plantas, compuesto de minerales, materiales orgánicos y organismos vivos (Rady and Weil, 2002). El suelo es un medio heterogéneo muy complejo que consta de una fase sólida (la matriz del suelo) constituida por minerales y materia orgánica y una fase fluida (la solución y el aire del suelo) que interaccionan entre ellas y con los elementos que entran en el sistema del suelo (Alloway, 1995).

El suelo es un componente integral y multifuncional del ecosistema, resultado de complejas interacciones entre la geosfera, la atmósfera y la hidrosfera en continua evolución en el tiempo, lo cual es la base para sus diferentes funciones. Actualmente, se considera que el suelo desempeña múltiples funciones (Figura 2.1), como la productiva, dado que es la base de los sistemas agrícolas y forestales; funciones ecológicas y biológicas, como son la función reguladora (que incluye la amortiguación, almacenamiento, filtrado y transformación de sustancias), el hábitat biológico y reserva genética; y, funciones socioeconómicas, como la de servir de soporte físico para la mayor parte de las actividades humanas, ser fuente de materias primas, y medio histórico, pues almacena el patrimonio arqueológico (Blum, 1998).

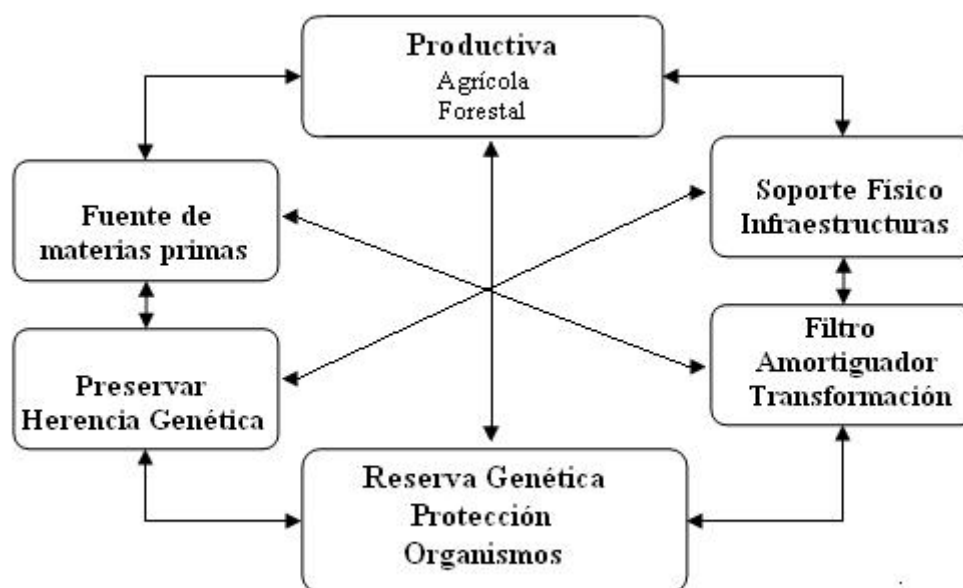


Figura 2.1. Principales funciones del suelo (Fuente: adaptado de Blum, 1998).

El suelo es un sistema abierto, que intercambia materia y energía con la atmósfera, hidrosfera, biosfera y litosfera. Por lo tanto, el suelo es a la vez fuente y sumidero de sustancias, entre las que se incluyen los contaminantes. Las funciones del suelo desempeñan un papel fundamental en los aspectos relacionados con su contaminación, especialmente su función reguladora, que influye en los procesos de intercambio mencionados anteriormente. Esta función de regulación se produce por el efecto de un conjunto de procesos como la

amortiguación, la filtración, la retención y la transformación de sustancias, entre las que también se incluye el agua.

Debido a esta función reguladora, el suelo ha sido considerado tradicionalmente como un sumidero de todo tipo de sustancias (Davies, 1980). De hecho, a partir de la Revolución Industrial, se intensifica la utilización del suelo como fuente de materias primas para los procesos industriales, y como depósito de productos y subproductos procedentes de una gran variedad de actividades antrópicas. Además, la concentración de la población en grandes urbes y la consiguiente expansión de éstas, acompañada de la intensificación industrial, han generado grandes cantidades de residuos urbanos e industriales, que en muchos casos han sido introducidos en el suelo sin un adecuado tratamiento. Pero hay que tener en cuenta que:

- (1) La capacidad amortiguadora, depuradora y de absorción de los suelos no es ilimitada. Depende de las propiedades físico-químicas de las sustancias, de las propiedades y características edáficas y de las condiciones ambientales (Felipó y Garau, 1987; Ritchie y Sposito, 1995; Ge et al., 2000). Dependiendo de estos factores, los efectos perjudiciales que pueden originar las sustancias almacenadas en el suelo pueden ser más o menos intensos, y manifestarse a corto o largo plazo.
- (2) El suelo puede actuar como vía de paso de contaminantes que luego afecten a otros componentes de la biosfera e hidrosfera. En cualquier caso, cuando se supera la capacidad amortiguadora del suelo, éste puede dejar de ser eficaz como sistema depurador y comportarse como fuente de sustancias tóxicas, pudiendo desencadenar efectos perjudiciales sobre la salud humana y el medio ambiente (Macías, 1993; Oliver, 1997).

El conjunto de las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo lo hacen un sistema clave, especialmente importante en los ciclos biogeoquímicos, en los que es capaz de realizar funciones de filtración, descomposición, neutralización, inactivación, almacenamiento, etc. Por todo ello el suelo actúa como barrera protectora de otros medios más sensibles, como los hidrológicos y los biológicos. Sin embargo, cuando se superan ciertos umbrales de concentración de sustancias contaminantes en el suelo, y se altera la función reguladora del suelo, es cuando se habla de contaminación.

Existen muchas definiciones de contaminación del suelo, las cuales han ido evolucionando paralelamente al concepto de suelo y sus funciones. Una de estas definiciones que resalta la función reguladora del suelo es la de Macías (1993), que define suelo contaminado como: *Un suelo que ha excedido su capacidad de amortiguación por una o varias sustancias y consecuentemente ya no puede actuar como un sistema protector, sino que se transforma en una fuente de problemas para el agua, la atmósfera y los organismos. Al mismo tiempo se modifican los equilibrios biogeoquímicos y aparecen cantidades anómalas de ciertas sustancias, que provocan cambios en las propiedades físicas, químicas y/o biológicas del suelo.*

Actualmente, y en el ámbito nacional, la Ley 22/2011 define un suelo contaminado como: *“Aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso procedentes de la actividad humana, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios estándares que se determinen por el Gobierno, y así se haya declarado mediante resolución expresa”.*

Atendiendo a estas definiciones, y considerando el carácter acumulativo de los contaminantes que son objeto de este trabajo, es necesario el seguimiento del contenido de los metales pesados, con el fin de evitar la contaminación de otros compartimentos ambientales, y la afectación a la salud humana. Los metales pesados se acumulan por deposición en los suelos. Las fuertes lluvias que pueden darse durante el otoño y primavera propias del clima mediterráneo, pueden transportar material edáfico por erosión hídrica hacia los barrancos y los ríos, aumentando la probabilidad de contaminarlos con partículas que contienen metales pesados, o solubilizando las sales inorgánicas de estos metales (Ferré i Huguet, 2007). La incorporación de estos metales en el agua destinada al riego y al consumo animal o humano, puede suponer un riesgo para la salud.

2.2. Origen y fuentes de contaminación de metales pesados en suelos

2.2.1. Origen natural

Los metales pesados en los suelos pueden tener un origen geogénico o antropogénico. En principio, los contenidos de metales en suelos son debidos a la meteorización del material originario. Además, la erosión de los minerales provocada por el viento y la lluvia, y la descomposición de las rocas, son los principales procesos naturales por los cuales los metales pueden incorporarse al ciclo hidrológico. La liberación de cationes de una roca por meteorización depende de diferentes parámetros como clima, topografía, permeabilidad, tiempo, y actividad biológica, particularmente de los microorganismos (Galán y Romero, 2008).

Los sedimentos y conglomerados calcáreos del Terciario, como son las pizarras paleozoicas, están formados principalmente por compuestos de sílice (SiO_2), de carbonato cálcico (CaCO_3) y de sulfatos de calcio (CaSO_4), que retienen con cierta facilidad los metales (Navas y Lindhorfer, 2003; Martínez et al., 2006). Los suelos que proceden de rocas básicas y ultrabásicas (anfíbolitas, serpentinas o granulitas) presentan altos contenidos en Cr, Ni, Cu y Mn (Dawson y Macklin, 1998; Navas y Lindhorfer, 2003; Ouyang et al., 2006). Estos metales se mantienen unidos a las rocas en formas muy estables y difícilmente asimilables por los organismos. En la tabla 2.1 se muestran las concentraciones de metales pesados en suelos y en varios tipos de roca.

Tabla 2.1. Concentración de metales pesados en suelos expresados en mg kg^{-1} (Fuente: FAO, 2003).

	Granito	Basalto	Esquisto	Caliza	Arenisca	Suelos
Cd	0.09	0.13	0.22	0.03	0.05	0.35
Co	1	35	19	0.1	0.3	8
Cr	4	90	90	11	35	70
Cu	13	90	39	5.50	30	30
Ni	0.5	150	68	7	9	50
Pb	24	3	23	5.7	10	35
Zn	52	100	120	20	30	90

Como puede observarse en la Tabla 2.1, la concentración de metales varía mucho según la naturaleza de la roca. En general, basaltos y esquistos son las dos rocas que mayores concentraciones de metales presentan. El Cr, por ejemplo, multiplica en más de 20 veces su

concentración al pasar de granito a basalto; sin embargo, en el caso del Pb se reduce en 8 veces. En general, Cr, Ni y Zn son los elementos que se presentan en mayor concentración.

Así pues, los metales pesados se encuentran presentes en el suelo de forma natural, en función del tipo de material originario y de los procesos edafogénicos ocurridos, por lo que se requiere el estudio de las concentraciones normales o niveles de fondo para poder caracterizar procesos de contaminación de origen antrópico (Micó, 2005).

Independientemente de los niveles de metales pesados presentes en la naturaleza debidos principalmente a la geología, la actividad antrópica y concretamente las actividades agrícolas, ganaderas, mineras, e industriales, son sin duda las fuentes de contaminación de metales pesados en suelos más importantes.

2.2.2. Agricultura

Las actividades agrícolas, principalmente, el riego, el uso de fertilizantes inorgánicos, pesticidas, estiércol, enmiendas calizas y, la aplicación de lodos residuales de depuradoras, incorporan al suelo diferentes cantidades de metales pesados. El uso de plaguicidas y fertilizantes implica la introducción en el medio de metales pesados presentes en éstos, bien como principios activos o como impurezas (Zn, Cd y Pb). Las aguas de riego cargadas de estos elementos pueden llegar a los sistemas fluviales, siendo ésta una de las principales fuentes de contaminación. Los metales se acumulan en los suelos agrícolas pudiendo ser absorbidos por las plantas, aunque haya pasado un largo período de tiempo después de su aplicación como fertilizante (Gimeno-García et al., 1999; Gil et al., 2004; Ekosse et al., 2006). Los fertilizantes fosfatados son los más contaminantes y el contenido de metales pesados en estos, depende del origen de las fosforitas utilizadas para su fabricación. Los fertilizantes minerales complejos (N:P:K) pueden llegar a tener una concentración de plomo de 444 mg kg⁻¹ (Gimeno- García, 1993).

En cuanto a los productos fitosanitarios, es importante destacar el papel del cobre, componente de muchos herbicidas (Gimeno-García, 1993). En varios países, se han encontrado concentraciones de cobre entorno a 1000 mg kg⁻¹, siendo consecuencia del uso extensivo de arseniato de cobre, conocido como *Caldo Bordelés* (Tiller y Merry, 1982), mientras que con el uso de arseniato de plomo, se han llegado a encontrar concentraciones de 500 mg kg⁻¹ de plomo. En la Tabla 2.2 se muestran las concentraciones de metales pesados introducidos en suelos agrícolas a través de diferentes fuentes.

Tabla 2.2. Cantidad de metales pesados (en mg kg⁻¹ de materia seca) adicionados a los suelos agrícolas a través de diferentes fuentes (Fuente: Kabata-Pendias y Pendias, 1984; Colomer y Sánchez, 2000).

Metal	Fertilizantes Fosfatados	Fertilizantes Nitrogenados	Fitosanitarios	Estiércol	Lodos
Cd	0.1-170	0.05-8.5	1-38-1.94	0.3-0.8	2-1500
Co	1-12	5.4-12	0.2-1.9	0.3-24	2-260
Cr	66-245	3.2-19	13	5.2-55	20-40600
Cu	1-300	1-15	12-50	2-60	50-33000
Ni	7-38	0.8-14	0.8-14	7.8-30	16-5300
Pb	7-225	60	60	6.6-15	50-3000
Zn	50-1450	1.3-25	1.3-25	15-250	700-49000

El consumo de fertilizantes y fitosanitarios en España ha seguido una tendencia creciente desde mediados del siglo XX, en paralelo con la modernización de la agricultura. En la última década, la utilización de fitosanitarios por unidad de superficie continúa en ascenso, mientras que la superficie cultivada se ha visto reducida en el mismo período de tiempo. El aumento de la agricultura de regadío es una de las principales razones de este incremento del consumo, puesto que el uso de fitosanitarios va dirigido fundamentalmente a este tipo de cultivo, junto con frutales y cereales. La Comunidad Valenciana se sitúa por debajo de Andalucía respecto al consumo total en España de estos productos (Junta de Andalucía, 2000).

En el Anexo 5 de la Orden del 28 de Mayo de 1998 sobre fertilizantes y afines, se establecieron los materiales con valor fertilizante aportados al suelo, de manera que no contengan concentraciones de metales pesados superiores a los criterios establecidos y presentados en la Tabla 2.3 (BOE, 1998).

Tabla 2.3. Concentraciones máximas de metales en fertilizantes de suelos, expresadas en mg kg^{-1} de materia seca (Fuente: BOE, 1998).

Elemento	Concentración (mg kg^{-1})
Cd	3
Cu	450
Ni	120
Pb	150
Cr	400
Zn	1100

2.2.3. Ganadería

La contaminación debida a deyecciones ganaderas por aplicación directa en los suelos como fertilizantes supone una potencial transferencia de estos contaminantes hacia las aguas fluviales, subterráneas y las plantas (Lacalle Pareja et al., 2000). En muchos casos, el uso de purines y gallinaza, se justifica con el mantenimiento o incremento de la producción, pero su uso indiscriminado puede conducir a una acumulación en el medio con efectos perjudiciales para los seres vivos (Franco et al., 2006; Margui et al., 2007).

Los que mayor interés ambiental tienen por presentarse en altas concentraciones en las deyecciones del ganado son: Cr, Cd, Cu, Ni y Pb. Algunos metales como, Cu, Ni y Zn son esenciales, a bajas concentraciones, para el crecimiento de las plantas (Ferré, 2007).

2.2.4. Estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs)

Las EDARs tienen como función principal depurar el agua de tal forma que el efluente tenga unas características físicas, químicas y biológicas muy similares a su estado natural o al menos, con unas características que faciliten los mecanismos de autodepuración del sistema receptor.

Las aguas residuales pueden tener diversos orígenes: doméstico, agrícola e industrial, y por tanto, pueden contener todo tipo de sustancias.

Según su origen:

- Las aguas residuales domésticas contienen sobre todo contaminantes orgánicos, y también pueden presentar microorganismos patógenos, productos de limpieza, aceites y restos de pinturas.
- Las aguas residuales de origen agrícola pueden contener fertilizantes y pesticidas que provienen de las aguas de riego.
- Las aguas residuales de origen industrial pueden contener productos que no se descomponen, como plásticos o latas, y sustancias tóxicas. Algunos de los tóxicos inorgánicos presentes en este tipo de aguas son: Cr, Cd y Pb (Navarro y Carbonell, 2007).

El tratamiento terciario de las aguas residuales se encarga de eliminar determinados contaminantes específicos que permanecen en el agua después del tratamiento secundario, como son los metales pesados, los nutrientes, los isótopos radioactivos, etc.

2.2.5. Industria

Las industrias son la fuente de contaminación de metales pesados más importante. Un ejemplo de éstas, son las refinerías de petróleo, las plantas de tratamiento de pilas, la minería o las industrias de producción de fertilizantes.

En el *“Informe complementario para el Banco Europeo de Inversiones sobre la conducción Júcar-Vinalopó, Comunidad Valenciana. Las aportaciones al Lago de la Albufera.”* realizado en 2003 por la Confederación Hidrográfica del Júcar, se citan varios ejemplos de contaminación por actividades industriales en la Comunidad Valenciana, donde se incluyen las aguas residuales procedentes de industrias papeleras, de curtidos, pinturas y textil entre otras. Las aguas industriales se caracterizan normalmente por poseer valores altos de los siguientes parámetros: conductividad eléctrica, sólidos en suspensión, demanda química de oxígeno, carbono orgánico total y contenido en grasas o aceites. También es muy frecuente la presencia de metales pesados. Un estudio, incluido en este informe, realizado por el Instituto de Hidrología y Medio Natural de la Universidad Politécnica de Valencia, el cual analizó los diferentes tipos de vertidos industriales en distintos cauces públicos de la cuenca del Júcar (incluyendo el tramo final del río Turia), revela que los vertidos industriales con contenidos en metales pesados se corresponden al sector de la cerámica y el vidrio, la galvanotecnia y los curtidos, y que las industrias ligadas al sector de la galvanotecnia se encuentran en un 90% en la provincia de Valencia. En la Tabla 2.4 se muestran estos resultados.

Tabla 2.4. *Potencial de contaminación por la actividad industrial (Fuente: Instituto de Hidrología y Medio Natural de la Universidad Politécnica de Valencia, 2010).*

Actividad	Nº Industrias	DBO ₅ (kg año ⁻¹)	NO ₃ (kg año ⁻¹)	Metales Pesados (kg año ⁻¹)	Población equivalente
Siderometalúrgica	90	594.510	1.798.780	-	21.717
Cerámica y Vidrio	900	5.923.536	1.410.920	25.200	216.385
Química	419	7.156.520	6.452.600	-	216.425
Galvanotecnia	277	1.434.860	2.598.260	224.100	52.415
Alimentación	1.063	19.551.586	5.211.105	-	714.213
Textil	558	15.936.480	5.644.880	-	582.154
Curtidos	128	510.220	139.776	2.177	18.638
Muebles	2.614	39.523.680	8.200.950	-	1.443.787
Papel	72	2.772.500	504.000	-	101.278
Total	6.121	93.403.892	31.961.271	251.487	3.412.012

Otro importante sector industrial ligado a la emisión de metales pesados es el de la industria textil, la cual tuvo un importante desarrollo en la Comunidad Valenciana durante la década de los 60. Entre los productos de desecho de esta actividad podemos encontrar Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs), Cr, Co y Cu procedentes del acabado de alta calidad y finalmente, Cd y Zn en pequeñas cantidades (Generalitat Valenciana, 2008b).

Actividades como la fabricación de pinturas, baterías, estabilizadores de plásticos y el sector de la automoción, que están presentes en parte de nuestra zona de estudio, también suponen una importante fuente de Cd, Pb, Co, Cr y Zn (OCDE, 2001).

2.2.6. Incendios forestales

Los incendios forestales son frecuentes en ecosistemas mediterráneos, especialmente durante el verano, donde las temperaturas son altas y la humedad relativa es baja (Millán et al., 1998; Pausas, 2004; Pereira et al., 2005; Viegas et al., 2006; Trigo et al., 2006). Desde la última mitad del siglo XX, ha habido una tendencia positiva en el número de incendios forestales y áreas quemadas en la cuenca mediterránea. Sus causas son atribuidas a factores socioeconómicos, a los cambios en el uso del suelo y al cambio climático (Piñol et al., 1998; Lavorel et al., 1998; Mouillot et al., 2002; Pausas, 2004; Lloret, 2004).

La mineralización de la materia orgánica inducida por el fuego conduce a la liberación de una cantidad sustancial de metales pesados (Pereira y Úbeda, 2010). Por otro lado, las cenizas procedentes de un incendio forestal contienen cantidades variables de metales pesados, que pueden inducir a una toxicidad de la solución del suelo y de las aguas subterráneas (Ignatavicius et al., 2006; Nieminen et al., 2005; Pitman, 2006). La cantidad de metales pesados disponibles y liberados a partir de las cenizas depende de la especie vegetal y parte quemada, del tipo de suelo y de la temperatura alcanzada durante el incendio (Someshwar, 1996; Pereira et al., 2009).

En la literatura internacional, no existen muchos trabajos acerca del contenido de metales pesados en las cenizas procedentes de un incendio forestal. Sin embargo, y a pesar de

las diferencias con nuestra zona de estudio, Rosenberg et al. (2010), encontró contenidos en Cr, Cu, Cd, Ni, Pb y Zn en cenizas originadas a partir del incendio de un bosque de Suecia compuesto por *Picea abies* L. Karst y *Pinus Sylvestris* L. sobre un regosol dístico. Otros autores (Bundt et al., 2001; Saarsalmi et al., 2001; Liodakis et al., 2009; Pereira y Úbeda, 2010; Jovanovic et al., 2011) también han encontrado cantidades variables de metales pesados presentes en las cenizas. Por lo tanto, las cenizas procedentes de un incendio forestal pueden ser una fuente de contaminación del suelo por metales pesados.

2.3. Características de los metales pesados

El término *metal pesado* se aplica a aquellos elementos con una densidad superior a 6 g cm^{-3} , cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo los alcalinos y los alcalinotérreos) (Davies, 1980; Tiller, 1989; Alloway, 1990; Cala, 1998). Dado que este concepto se relaciona con elementos tóxicos y contaminantes, suele adoptarse la denominación de *elemento o metal traza* para hacer referencia a todos los elementos presentes en el medio ambiente en un rango de concentración entre $0.01\text{-}100 \text{ mg kg}^{-1}$ (Jenkins y Gareth, 1980; Alloway, 1990), donde se incluyen tanto elementos esenciales como contaminantes. En concreto, en el presente estudio se han considerado los siguientes elementos: cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), plomo (Pb), níquel (Ni) y zinc (Zn) (Tabla 2.5).

Anteriormente, se utilizaba la concentración total de metales pesados como criterio de evaluación de la contaminación, pero esto supone que todas las formas de un mismo metal tienen el mismo carácter tóxico y esto no es real. El análisis de la fracción extraíble permite conocer la cantidad de metal que puede ser asimilada por las especies vegetales o lixiviar al acuífero. Constituye un mejor indicador sobre el peligro actual que supone la presencia de metales pesados en el suelo y permite una caracterización más adecuada del riesgo existente para la salud humana y medioambiental.

Los metales pesados pueden subdividirse en dos grupos dependiendo de si son o no esenciales para los organismos. Los elementos esenciales son aquellos que resultan necesarios para realizar las funciones biológicas de los organismos, siendo requeridos en cantidades pequeñas y, que pasado cierto umbral, pueden ser tóxicos (Alloway, 1990; Facchinelli et al., 2001). Dentro de este grupo, se encuentran: Co, Cu, Cr, Ni y Zn. Por otro lado, Pb y Cd son dos elementos que no presentan función biológica conocida y que, a diferencia de los anteriores, no manifiestan deficiencias cuando se encuentran a bajas concentraciones. En la Tabla 2.5 se muestran algunas características de los metales pesados estudiados.

Tabla 2.5. Características de los metales pesados estudiados (Fuente: Davies, 1980; Adriano, 2001).

Metal	Densidad (g cm^{-3})	nº Atómico	Esencial ⁽¹⁾	Tóxico
Cd	8,7	48	-	A,P,H
Co	8,9	27	A,P,H	A,P,H
Cr	7,2	24	A,H	P,H
Cu	8,9	29	A,P,H	P
Ni	8,9	28	A,P,H	A,P,H
Pb	11,3	82	-	A,P,H
Zn	7,1	30	A,P,H	P

⁽¹⁾ A: animales; P: plantas; H: humanos

Los metales pesados se encuentran en el suelo en diferentes formas de oxidación: compuestos inorgánicos (ej. sales iónicas simples), complejos metálicos y compuestos organometálicos. Cuando los compuestos metálicos se disuelven en el agua, se disocian en iones, pudiendo comportarse como cationes que pasan a formar parte del complejo de cambio (Alloway, 1990; Facchinelli et al., 2001). Por tanto, estos iones metálicos quedan disponibles para la absorción de las plantas con lo que se pueden dar fenómenos de toxicidad (Silviera et al., 2003).

A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados no pueden ser metabolizados o desintegrados (Gaur y Adholeya, 2004; Mohapatra, 2008). Una vez absorbidos, permanecen en el organismo hasta ser excretados, por lo que resulta muy difícil eliminarlos y por ello, muchos tienen una semivida biológica muy larga y tienden a acumularse en el organismo (Hamilton, 1995), por lo que las técnicas de remediación se basan en alterar la solubilidad, movilidad y/o toxicidad de estos elementos mediante cambios en su estado de valencia, favoreciendo su inmovilización (quelación) o movilización (disolución) (US EPA, 2004). Los elementos que causan mayor preocupación desde el punto de vista de la toxicología ambiental, son el Cd y Pb, a causa de su abundancia, extensión y capacidad de incorporarse a amplios sectores de la población (Maliou et al., 1992; Ramirez, 2002).

2.3.1. Cadmio (Cd)

El cadmio puede encontrarse en rocas sedimentarias y magmáticas (en una concentración inferior a $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$), el óxido y el sulfuro de Cd son relativamente insolubles, mientras que el cloruro y el sulfato son solubles, tiende a acumularse en depósitos de arcilla y está relacionado geoquímicamente con el zinc, el plomo y el cobre. La adsorción de Cd en suelos se incrementa con la alcalinidad, por tanto, su biodisponibilidad aumenta a pH ácido y se sabe que cuando se presenta en concentraciones superiores a $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, se ha producido un impacto antrópico (Kabata – Pendias y Pendias, 1984; Andreu, 1991).

Se ha convertido en uno de los metales más contaminantes debido a su creciente utilización y a su persistencia en el medio ambiente. En la industria, se utiliza para la fabricación de pigmentos (pinturas, esmaltes, tintas de impresora, etc.), en las baterías de Ni-Cd, combinado con Ba, Zn y Ca para su uso como estabilizador de plásticos de PVC contra la luz ultravioleta y el calor, en aleaciones con Pb para la fabricación de fusibles de sistemas automáticos, alarmas contra incendios, etc. (U.S. Geological Survey, U.S. Department of the interior, 2008). Las sales de Cd se utilizan en fotografía y en la fabricación de fuegos artificiales. En la industria de galvanizado se deposita en forma de metal u óxido recubriendo el hierro o el acero para protegerlos de la corrosión y el isótopo ^{113}Cd se utiliza en reactores nucleares para la generación de energía.

El Cd se encuentra en diversos alimentos, en el agua y en el aire, su concentración puede aumentar por la contaminación que generan las industrias que lo trabajan. La vía de entrada más peligrosa es la respiratoria, las partículas se depositan en los alvéolos pulmonares desde donde son absorbidas por el organismo. El humo del tabaco es una de las fuentes de exposición más importantes de Cd en la vida cotidiana (US EPA, 2005a, 2007a). En 1947, los arrozales y aguas de la zona de Jitzu (Japón) se contaminaron con cadmio procedente de extracciones mineras. La enfermedad itai-itai, diagnosticada inicialmente como osteomalacia por deficiencia en vitamina D, afectaba principalmente a mujeres menopáusicas y se caracterizaba por la aparición dolores muy intensos osteomusculares, fracturas óseas y

deformidades esqueléticas. Con ello se asociaba una tasa frecuente de insuficiencia renal. Parece claro que el cadmio jugó un papel etiológico en la enfermedad de “*itai-itai*”, aunque se cree que deficiencias nutricionales crónicas en vitamina D y calcio, típicas de la zona en aquella época, pueden haber actuado como cofactores en la aparición del síndrome (Figueras, 2009).

2.3.2. Cobalto (Co)

El cobalto se encuentra en rocas intrusivas ultrabásicas (100-200 mg kg⁻¹), en rocas ácidas (1-15 mg kg⁻¹) y en rocas sedimentarias (0,1-20 mg kg⁻¹). En el suelo, aparece asociado a la materia orgánica y a la arcilla, forma quelados y presenta una fuerte relación con los óxidos de hierro y manganeso. Las rocas serpentinas y los depósitos minerales pueden contener altas concentraciones de cobalto, sin embargo, éste es deficiente en suelos alcalinos o calcáreos, débilmente lixiviados o con alto porcentaje de materia orgánica (Andreu, 1991; Navas, 2003).

El cobalto se utiliza en la industria de la automoción como adhesivo para gomas y neumáticos, en la fabricación de pigmentos para el vidrio, la cerámica, etc., en pinturas, lacas, jabones, barnices, plásticos, baterías eléctricas, catalizadores, turbinas y reactores de la industria aeronáutica y aeroespacial (Vijayaraghavan et al., 2005).

Es un nutriente esencial para plantas, animales y humanos. Las plantas fijadoras de nitrógeno atmosférico necesitan el Co para realizar sus funciones, y además, éste forma parte de la vitamina B12 (cobalamina) (Vanselow, 1966; Andreu, 1991). En general, la población está expuesta a niveles bajos de Co en el aire, agua y alimentos. A niveles altos, se pueden dañar los pulmones y corazón. Según la IARC (International Agency for Researchment on Cancer, 2006), el Co es una sustancia posiblemente carcinógena.

2.3.3. Cromo (Cr)

El cromo se encuentra de forma natural en todas las rocas, principalmente en las rocas básicas y ultrabásicas. En areniscas y calizas su contenido puede variar entre 100 y 110 mg kg⁻¹ (Turekian y Wedepohl, 1961; Andreu, 1991). El Cr (VI) es de origen industrial, aunque también puede encontrarse en acuíferos poco profundos con condiciones aeróbicas y es mucho más tóxico que el Cr (III), puesto que es más soluble. En el suelo, se suele encontrar en estado reducido, en forma de Cr₂O₃. En condiciones oxidantes y a pH superiores a 4, podemos encontrar cromo hexavalente en el suelo. En suelos ácidos con poca materia orgánica como los arenosoles, el Cr (VI) es oxidado rápidamente a Cr (III), por tanto, son los suelos básicos (ej. regosoles) los que generan mayor toxicidad. La solubilidad del Cr (III) depende del pH; a pH inferiores a 4, la solubilidad disminuye y, precipita a pH de 5,5 (Kovda, 1964; Andreu, 1991).

Es un componente de los fertilizantes fosfatados y plaguicidas, se utiliza en la industria textil y curtido de pieles, en las fundiciones de metales y acabados metálicos, en baterías y acumuladores, en la industria galvánica, química y farmacéutica, en la industria de alimentos, en la fabricación de papel y puede estar presente en las aguas residuales sin depurar (Galán y Romero, 2008).

El cromo trivalente interviene en el metabolismo de la glucosa, aumenta la síntesis de proteínas, inhibe la arteriosclerosis y parece que tiene un efecto en la acción de la insulina, por ello, es un nutriente esencial para el ser humano a niveles traza, en concentraciones superiores es tóxico (US EPA, 2005b, 2007a). La carencia de cromo en el cuerpo humano puede provocar

neuropatía periférica, retardos de crecimiento, enfermedades coronarias y diabetes en edades adultas, entre otras afecciones.

En general, el cromo se absorbe por vía respiratoria y gastrointestinal. Los compuestos de Cr (VI) son muy tóxicos y pueden producir erupciones cutáneas, úlceras, dermatitis y reacciones alérgicas de localización bronquial y dérmica (US EPA, 2005b, 2007a). La IARC (2012) ha determinado que el Cr (VI) en el aire es carcinógeno para seres humanos y en el agua, se ha observado un aumento de tumores estomacales.

2.3.4.Cobre (Cu)

El cobre se encuentra en todas las rocas, principalmente en intrusivas básicas e intermedias. En el suelo puede sufrir procesos de adsorción, oclusión y coprecipitación, puede formar complejos y quelatos orgánicos o ser fijado por los microorganismos, en general, tiene una movilidad baja (De Haan y Zwerman, 1978; Kabata – Pendias y Pendias, 1984; Andreu, 1991).

Se utiliza en la fabricación de equipos eléctricos, formando aleaciones con otros metales y algunas de sus sales se usan como pesticidas (US EPA, 2007a).

El cobre es un nutriente esencial para animales, seres humanos y plantas, donde actúa como estabilizador de la clorofila, impidiendo su degradación precoz (Kabata – Pendias y Pendias, 1984).

Se absorbe por vía digestivas y se distribuye por todo el organismo almacenándose en el hígado, corazón, riñones y músculos. Los compuestos solubles son los más peligrosos para la salud, la intoxicación por cobre puede provocar vómitos, hemólisis, molestias hepáticas y renales. La enfermedad de Wilson está provocada por la intoxicación endógena de cobre y consiste en una degeneración hepatolenticular donde este elemento se almacena en el hígado, pudiendo afectar a los ganglios (US EPA, 2007a).

2.3.5.Níquel

Está presente en todas las rocas, su concentración es mayor en las rocas ultrabásicas, disminuyendo cuanto más ácida sea la roca. En suelos desarrollados a partir de rocas básicas o volcánicas y con alto contenido en arcilla y materia orgánica, se presenta en grandes concentraciones. Puede formar quelatos con la materia orgánica muy solubles, estar presente en óxidos amorfos y quedar adsorbido por las arcillas (Davies, 1980; Andreu, 1991). También está presente en numerosos minerales como sulfuros, arseniuros y antimoniuros. La aplicación de cal, fosfatos y materia orgánica, previenen la transferencia a la vegetación (Kabata – Pendias y Pendias, 1984; Andreu, 1991). La distribución de níquel entre la fase sólida y la solución del suelo depende fundamentalmente del pH, pero también influyen otros factores como el contenido de arcilla y la cantidad de óxidos de hierro y manganeso. La solubilidad de este elemento se incrementa con la disminución del pH (EPA, 2007b).

El níquel es ampliamente utilizado en la fabricación de acero inoxidable, en la producción de aleaciones con otros metales como hierro, cobre, cromo y zinc, en las baterías níquel-cadmio, en productos derivados del petróleo, en filtros para gases y en pigmentos para la estabilización del color del papel. Las principales fuentes antropogénicas de emisión de níquel a la atmósfera proceden de la combustión de gasolina y la combustión de carbón y níquel en

fundiciones. Debido a esto, el níquel llega al suelo por deposición atmosférica en forma de óxidos y sulfatos, aunque también puede llegar a través de emisiones volcánicas (Andreu, 1991; Galán y Romero, 2008).

Este elemento es necesario para el crecimiento y el metabolismo de las plantas. Generalmente, no es aceptado como elemento traza esencial para mamíferos y pájaros porque no se ha definido claramente la función bioquímica que realiza. Sin embargo, en laboratorio se ha comprobado que la carencia de níquel puede provocar deficiencias en el crecimiento y la reproducción, además de otros cambios bioquímicos (National Research Council, 2005).

El efecto adverso más común a la exposición al níquel es una reacción alérgica. Aproximadamente, entre el 10 y el 15% de la población es sensible al Níquel (US EPA, 2007b).

2.3.6. Plomo

El plomo se encuentra en las rocas magmáticas y sedimentos arcillosos en una concentración de entre 10 y 40 mg kg⁻¹, en las rocas intrusivas y sedimentos calcáreos está presente por debajo de 10mg kg⁻¹. En el suelo, la forma más común y reactiva es el Pb(II), el cual puede desplazar a las bases de cambio divalentes Ba⁺², Sr⁺² y Ca⁺². Es relativamente inmóvil y persistente en el suelo si se encuentra como haluro, hidróxido, óxido, carbonatos (cerusita), sulfatos (anglesita), etc. (Silviera, 2003). Cuando se libera al suelo, normalmente se convierte desde las formas solubles a los compuestos relativamente insolubles (sulfatos o fosfatos). También puede formar compuestos con la materia orgánica y las arcillas los cuales limitan la movilidad de este elemento. La biodisponibilidad del plomo es mayor en suelos arenosos ácidos y con bajo contenido en materia orgánica; por encima de un pH de 5 se forman complejos organometálicos de plomo. Sólo una pequeña fracción del Pb en suelos contaminados aparece como compuesto soluble en agua (0,02 – 1%). Las emisiones volcánicas, el humo de incendios forestales y en menor medida, los aerosoles de sales marinas, son algunas de las fuentes naturales de plomo (Andreu, 1991; Galán y Romero, 2008).

Principalmente, se utiliza en la fabricación de pantallas de TV y de ordenador, acumuladores, forros para cables, elementos de construcción, pigmentos, como munición y anticorrosivo del acero y en fundiciones. Antiguamente, se utilizaba como antidetonante en las gasolinas (hasta 1988) y hasta mediados del siglo XX fue uno de los principales plaguicidas contra insectos (arseniato de plomo). También se utiliza como blindaje contra la radiación en máquinas de rayos X, en las soldaduras o tuberías con plomo, en tintes para el cabello. Actualmente, se están desarrollando compuestos organoplúmbicos para aplicaciones como: pinturas para inhibir la incrustación en los cascos de los barcos, agentes biocidas, preservantes de la madera, etc. (Galán y Romero, 2008).

El plomo no es nutriente esencial en los organismos vivos, de hecho, algunos animales como crustáceos y otros invertebrados son muy sensibles cuando se encuentra en exceso. Se deposita en los huesos y a pequeñas concentraciones causa graves mutaciones que consisten en extremidades más largas, deformidades, comportamiento agresivo y automutilaciones. También pueden producirse perturbaciones en el fitoplancton, fuente importante de alimento para muchos organismos acuáticos.

En seres humanos, provoca saturnismo que consiste en la alteración de la biosíntesis de hemoglobina, bloqueo del transporte de oxígeno y anemia, puede producir daños en el cerebro (neurotóxico) y en los riñones, alteraciones en el comportamiento (agresividad, disminución de

la capacidad de aprendizaje de los niños), disminución de la calidad del esperma, abortos y descalcificación de los huesos al intercambiarse por el Ca^{+2} óseo. A dosis elevadas puede provocar encefalopatías, parálisis y muerte. La principal vía de exposición para la población es la ingesta y la segunda la inhalatoria (US EPA, 2005c).

2.3.7. Zinc (Zn)

El zinc se encuentra principalmente en las rocas magmáticas. Tiende a sustituir al Mg^{+2} en los silicatos, también quedar adsorbido por la materia orgánica (formando complejos de Zn con ligandos orgánicos) y las arcillas. Está fuertemente relacionado con la presencia de plomo y cadmio, siendo muy posible que los tres elementos estén presentes cuando se detectan problemas con uno de ellos (Porta et al., 2003). A pH inferiores a 7 el zinc se encuentra en estado iónico (Zn^{+2}) y por tanto, biodisponible. Por encima de un pH >7.7 precipita como hidróxido, carbonato o sulfuro, por tanto, su movilidad/solubilidad disminuye conforme aumenta el pH. Comparado con el contenido total de Zn en los suelos, la concentración presente en la fase acuosa del suelo es baja. Además de la solubilidad y el pH, otros factores que influyen en la biodisponibilidad del zinc son: la humedad, el contenido en arcillas y materia orgánica, la concentración total de zinc en el suelo, la actividad microbiana y las interacciones con otros macro- y micronutrientes (US EPA, 2007c).

El zinc se utiliza en la industria galvánica como cubierta anticorrosiva de aparatos electrónicos, en la alimentaria y en la industria textil, entre otras. También se utiliza en la fabricación de aleaciones de latón y bronce y como plaguicida. Puede ser liberado al medio por la combustión de fuel y carbón, por la incineración de residuos, por la emisión de gases en fundiciones y lixiviados urbanos (Dudka et al., 1996).

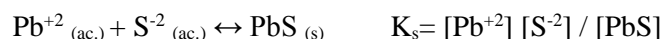
Este elemento es un micronutriente para las plantas que interviene en la formación de auxinas y está relacionado con la asimilación de calcio, fósforo y magnesio. También participa en el metabolismo de proteínas y carbohidratos. La deficiencia de zinc es frecuente en suelos calizos y provoca una disminución de la actividad de la deshidrogenasa, dificultades en el crecimiento y malformaciones en las hojas. En animales, es un nutriente esencial para la regulación de metaloenzimas y su deficiencia, se asocia con trastornos como dermatitis, anorexia, retrasos en el crecimiento, hipogonadismo y reducción de la capacidad reproductiva y daños en el sistema inmune. Altas concentraciones de Zn pueden inhibir la absorción de Cu (Galán y Romero, 2008).

Las sales de zinc tienen efectos adversos en los tejidos, ya que interfiere en el metabolismo de otros iones como el cobre y el hierro, y en animales inhibe la producción de eritrocitos, disminuye la tasa de crecimiento y provoca ataxia cuando se encuentra en exceso. En las plantas, la falta de hierro (que puede ser causada por el exceso de zinc) conduce a una deficiente formación de clorofila, lo cual impide el desarrollo normal del vegetal, es lo que se conoce como clorosis férrica (Andreu, 1991).

2.4. Aspectos de los metales pesados que influyen en su toxicidad y biodisponibilidad

2.4.1. Constante de solubilidad, K_s

La biodisponibilidad de un elemento depende de la facilidad con que puede pasar a la fase acuosa. La constante de solubilidad de una sustancia es la proporción de sólido que pasa a ser soluble en contacto con el agua. Cuanto más soluble ($>K_s$) sea un compuesto, más móvil y biodisponible es. Así por ejemplo, la constante de solubilidad del sulfuro de plomo (PbS) presente en la galena se calcula:



$$K_s (\text{PbS}) = 2,5 \times 10^{-27} \text{ (muy insoluble)}$$

Un compuesto es soluble, a partir de una $K_s > 10^{-10}$, poco soluble con $K_s = 10^{-20}$, muy insoluble $K_s < 10^{-20}$ (Föstner, 1987; Bourg, 1995).

2.4.2. Estado de oxidación

El estado de oxidación de un elemento puede afectar extraordinariamente a su toxicidad y biodisponibilidad. En general, las formas reducidas son más móviles, solubles, tóxicas y biodisponibles que las oxidadas. Sin embargo, hay elementos como por ejemplo, el cromo, en que la forma oxidada es la más tóxica. El Cr(III) es un nutriente esencial para el metabolismo de la glucosa y difícilmente atraviesa las membranas lipídicas, sin embargo el Cr (VI) es genotóxico y carcinógeno y puede ser absorbido por muchas células en forma de cromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) utilizando a los transportadores de aniones para atravesar las barreras celulares (Alloway, 1995).

2.4.3. Especiación

La especiación es un término que se utiliza como sinónimo de distribución de las especies químicas. Las especies químicas de un elemento son las formas específicas en que se presenta definidas a partir de: la composición isotópica, el estado de oxidación, y/o la estructura compleja o molecular (Adriano, 2001). La forma resultante de la especiación condiciona la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de un mismo elemento, es decir, su comportamiento como contaminante potencial de un determinado medio (Porta et al., 2003).

Los metales presentes en la fase acuosa del suelo se encuentran en estado iónico y son susceptibles de formar parte del complejo de cambio desplazando a otros cationes o unirse a coloides móviles, quedando por tanto, biodisponibles para la absorción por los organismos (Bourg, 1995).

Las especies organometálicas pueden tener origen antrópico o natural. Las especies introducidas en el medio pueden degradarse hasta su forma inorgánica. Los productos de la descomposición pueden reaccionar con las formas inorgánicas de los metales presentes en el medio, formando nuevas especies organometálicas (Kabata – Pendias y Pendias, 2001). Estas nuevas especies son el resultado de reacciones de metilación o alquilación químicas y biológicas. La fuerte toxicidad de los compuestos organometálicos se debe a su elevada solubilidad en los tejidos lipídicos y a su gran capacidad para atravesar las membranas biológicas, lo que conduce a un tiempo de residencia mayor en los organismos, favoreciendo los

procesos de bioconcentración y biomagnificación (Alloway y Jackson, 1991; Reyes Guzmán y Avendaño Prieto, 2012).

2.5. Procesos y mecanismos más importantes que controlan la contaminación en el suelo por metales pesados

El sistema edáfico puede almacenar o transportar nutrientes y/o contaminantes a través de mecanismos internos como la formación de complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos, las reacciones de óxido-reducción, las reacciones de precipitación-disolución, la inmovilización por los organismos del suelo y las reacciones de adsorción-desorción, principalmente (McLean y Bledsoe, 1992; Adriano, 2001; Harter y Naidu, 2001). Estas reacciones se ven influenciadas y condicionadas por determinados componentes del suelo como, por ejemplo, la materia orgánica, las arcillas, los óxidos de hierro, aluminio y manganeso o los carbonatos, y algunas características y propiedades del suelo tales como el pH, el potencial redox o la capacidad de intercambio catiónico (Lindsay, 1979; Alloway, 1990; McLean y Bledsoe, 1992; Jopony y Young, 1994; Ritchie y Sposito, 1995; McBride et al., 1997; Mortvedt, 2000; Kabata-Pendias, 2004).

Los metales experimentan una serie de reacciones en las que están involucradas la fase sólida y acuosa del suelo, que varía tanto espacial como temporalmente. Así, la composición química de la solución del suelo es dinámica y está influenciada por equilibrios entre (1) la fase sólida, esto es, filosilicatos que incluyen a los minerales de arcilla como caolinitas, ilitas, esmectitas, etc; oxi-hidruros que incluyen hidruros de Mn, Fe y óxidos de Al, y Mo particulada; y (2) la fase acuosa que consiste en agua y constituyentes disueltos (ej. iones metálicos libres, iones metálicos complejados, carbono orgánico disuelto, y otros ligandos) (Adriano, 2001).

Shuman (1991) y McLean y Bledsoe (1992) establecen siete posibles estados en los que se encuentran estos elementos en los suelos: (1) en la solución del suelo como metal libre, formando complejos o asociados a coloides móviles; (2) en las posiciones de intercambio de los constituyentes inorgánicos del suelo; (3) adsorbidos a la materia orgánica insoluble; (4) adsorbidos específicamente a los constituyentes inorgánicos (óxidos de Fe y Mn); (5) precipitados en forma de carbonatos, fosfatos, hidróxidos, etc.; (6) en la estructura de los minerales secundarios; o (7) en la estructura de los minerales primarios. Los metales pesados de origen antrópico suelen encontrarse en las cinco primeras formas, mientras que los de origen natural pueden presentarse en cualquiera de las formas mencionadas, en función de la formación y evolución del suelo. En los estados (1) y (2) los metales están más fácilmente disponibles para los seres vivos.

En la Figura 2.2 se presenta un esquema de los procesos y componentes del suelo que controlan, de forma directa o indirecta, la fracción adsorbida, precipitada o complejada y la concentración de metales pesados en la solución del suelo, que puede ser absorbida por las raíces de las plantas o lixiviar hasta el acuífero.

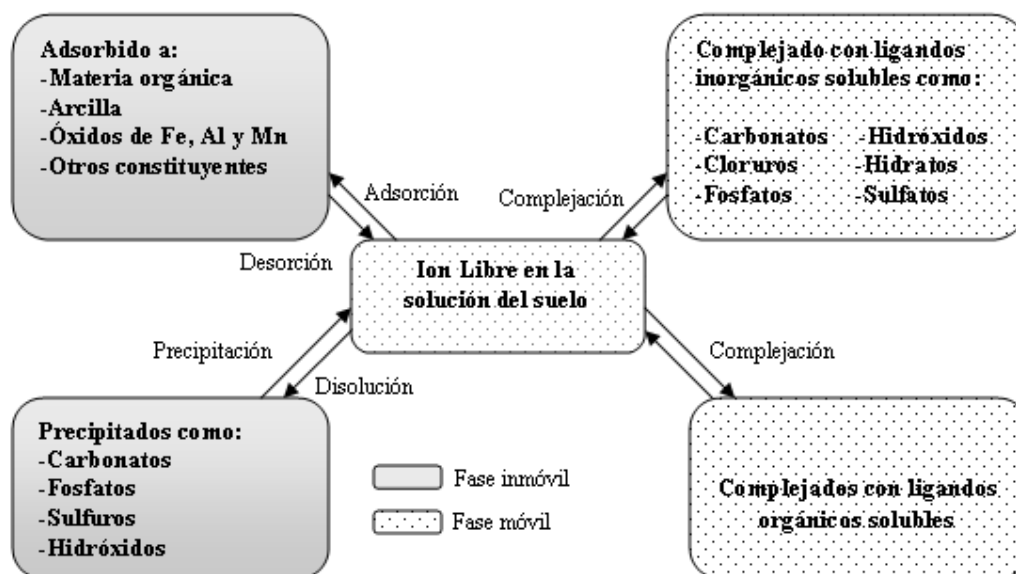


Figura 2.2. Procesos y componentes del suelo que controlan la movilidad de los metales pesados (Fuente: McLean y Bledsoe, 1992; Adriano, 2001).

La adsorción es el proceso considerado como el más importante que controla la distribución de los metales entre la fase sólida y acuosa del suelo. Puede ser definida, en un sentido amplio, como la retención de los constituyentes químicos mediante la transferencia de iones desde la fase acuosa a la sólida. El proceso de adsorción incluye el intercambio iónico y la adsorción específica (Bergsten, 2006).

Cuando aumenta la concentración de iones metálicos en la solución del suelo, puede producirse la precipitación de una nueva fase sólida siempre que se alcance el producto de solubilidad (Bourg, 1995). En algunos suelos, especialmente en suelos de cultivo, la solubilidad de los elementos más abundantes (i.e. Al, Si, Fe, Ca y Mg) puede estar limitada por su precipitación, que tiene lugar cuando la solución del suelo se sobresatura por estos cationes. Las reacciones de precipitación más importantes que tienen lugar en el suelo son las reacciones de hidrólisis en las que intervienen los grupos hidroxilo. En estas reacciones pueden precipitar hidróxidos u oxihidruros si el producto de actividad iónico (la concentración del ión metálico y de los iones OH) excede el valor del producto de solubilidad. La formación de nuevos compuestos por precipitación tiene lugar cuando el producto de solubilidad de esta fase se excede. En suelos altamente contaminados, este proceso desempeña un papel importante en la inmovilización de metales (Ge et al., 2000). De hecho, la aplicación de ciertas enmiendas (como la adición de hidroxiapatita, un compuesto de fosfato de calcio) se realiza como práctica para inmovilizar Pb y otros metales (Harter y Naidu, 2001).

En cuanto a la complejación, ésta se produce entre iones metálicos y moléculas, aniones (ligandos) a través de pares de electrones disponibles. Los iones trivalentes (Fe^{+3} , Al^{+3}) tienden a formar estos complejos y los grupos funcionales de la materia orgánica actúan como ligandos (Adriano, 2001).

2.6. Propiedades de los suelos que influyen en la dinámica de los metales pesados

Como se ha comentado anteriormente, la toxicidad de los metales pesados no sólo va a depender de su naturaleza sino que las características edáficas van a ser decisivas.

2.6.1. Materia Orgánica

La descomposición de la materia orgánica puede realizarse por dos vías: mineralización, donde es transformada en moléculas simples (H_2O , NH_3 , N, P) y humificación, en la que se transforma en moléculas complejas (humus) (Jordá et al., 2004).

La materia orgánica está relacionada con la estructura de los suelos puesto que interviene en la formación de agregados, los cuales determinan la velocidad y circulación del agua. Asimismo, la estructura determina la penetración de las raíces, la resistencia a la erosión y formación de costra superficial y la aireación del suelo. La capacidad de retención de agua de un suelo es directamente proporcional a su contenido en humus, el cual es capaz de retener hasta 15 veces su peso en agua. Además, proporciona los nutrientes a los microorganismos del suelo, estimulando su actividad y contiene reguladores del crecimiento de las plantas (Jordá et al., 2004). El contenido en materia orgánica se relaciona directamente con la fertilidad del suelo, puesto que proporciona los nutrientes a los cultivos a través de la mineralización, confiere al suelo gran capacidad para el almacenaje de los mismos, disminuyendo las pérdidas y es responsable, en parte, del efecto tampón que controla la acidez o alcalinidad de un suelo (Kothe y Varma, 2012).

Los metales pesados presentes en la solución del suelo son iones inorgánicos con carga positiva que pueden quedar adheridos a la superficie de la materia orgánica (carga negativa) por fuerzas electrostáticas, formando complejos de cambio y quelatos. Algunos metales una vez que forman quelatos o complejos pueden migrar con mayor facilidad a lo largo del perfil (Gustafsson et al., 2003).

La materia orgánica puede llegar a adsorber tan fuertemente algunos metales, como el Cu, que pueden quedar en posición no disponible por las plantas. Por eso algunas plantas, de suelos orgánicos, presentan carencia de ciertos elementos como el Cu (Zhao Lu et al., 2007). El Pb y el Zn forman quelatos solubles muy estables (Alloway et al., 1988; Andreu, 1991).

La complejación por la materia orgánica del suelo es una de los procesos que gobiernan la solubilidad y la bioasimilación de metales pesados. La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación por los organismos del suelo es una causa muy importante de la persistencia de la toxicidad. Pero también la presencia de abundantes quelatos puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del suelo (Degryse et al. 2009).

2.6.2. Textura

La textura es la proporción de arcilla ($< 0,002\text{mm}$ de diámetro), limo ($0,02-0,002\text{mm}$) y arena ($2-0,02\text{mm}$) que hay en el suelo. Está relacionada con la superficie específica del suelo, las reacciones de superficie y la capacidad de intercambio catiónico. La textura de un suelo determina otras propiedades como son la porosidad, la capacidad de retención de agua (CRAD) o la abundancia de nutrientes (Jordá et al., 2004).

Los suelos arenosos, en general, son suelos ligeros con escasa inercia térmica, de difícil compactación y con facilidad de penetración radicular. Son muy permeables y tienen un alto grado de aireación. Son fáciles de labrar y tienen poca capacidad para retener nutrientes y agua. Presentan baja capacidad de fijación de los metales pesados, los cuales pasan rápidamente a los horizontes subyacentes y pueden contaminar los niveles freáticos (Jordá et al., 2004).

Los suelos arcillosos, son suelos pesados con gran inercia térmica, difíciles de labrar y con una fertilidad química muy elevada, presentan fenómenos de compactación y dificultad para la penetración radicular. Son poco permeables, pudiendo presentar problemas de encharcamiento y de drenaje, tienen una mala aireación y una alta capacidad de retención de agua (Jordá et al., 2004). La arcilla tiende a adsorber a los metales pesados, que quedan retenidos en sus posiciones de cambio. Cada especie mineral de arcilla tiene unos determinados valores de superficie específica y descompensación eléctrica. Ambas características son las responsables del poder de adsorción de estos minerales. La capacidad de cambio de cationes es mínima para los minerales del grupo de la caolinita, baja para las micas, alta para las esmectitas y máxima para las vermiculitas (Alloway, 1995).

Por otro lado, existe una relación entre la textura y el contenido en materia orgánica. En la Tabla 2.6 se muestran los niveles de materia orgánica en función del tipo de suelo.

Tabla 2.6. Niveles de materia orgánica (expresados en porcentaje) en función del tipo de suelo (Fuente: Giménez y Bratos, 1985, citado en Micó, 2005).

Nivel	Arenoso	Franco	Arcilloso
Muy Bajo	0-1,75	0-1,5	0-2
Bajo	1,76-2,5	1,5-2	2-3
Normal	2,51-3,5	2-3	3-4
Alto	3,51-4,25	3-3,75	4-5
Muy Alto	$>4,25$	$>3,75$	>5

Los suelos arenosos ($<10\%$ arcilla) son pobres en materia orgánica, dada la fuerte mineralización a causa del exceso de aireación. Estos suelos necesitan más materia orgánica para poder crear un buen complejo arcillo-húmico que permita tener una elevada capacidad de retención de agua disponible (CRAD) y una buena capacidad de intercambio catiónico (CIC). Los suelos francos ($10-30\%$ arcilla) tienen suficiente arcilla para formar el complejo arcillo-húmico y los suelos arcillosos ($>30\%$ arcilla) tienen una alta concentración de materia orgánica debida a la falta de mineralización por la insuficiente aireación. En suelos con alto contenido en carbonatos y arcilla, sería necesaria mayor cantidad de materia orgánica para compensar esa menor mineralización y equiparar el aporte de nutrientes (Jordá et al., 2004).

Desde el punto de vista agronómico, lo más deseable es un suelo con textura franca, donde los porcentajes de arcilla, limo y arena sean equiparables. Los suelos francos en general, son de características intermedias entre las de los suelos arenosos y arcillosos. Su fertilidad depende en gran medida de la capacidad que tenga para formar una buena estructura (Moreno et al., 1993).

2.6.3. Carbonatos

Las rocas carbonatadas presentes en nuestra zona de estudio están compuestas principalmente por carbonato cálcico (caliza) o carbonato cálcico magnésico (dolomita). Los carbonatos pueden tener un origen primario o secundario, en este segundo caso, pueden formarse a partir de la precipitación de iones Ca^{+2} , Mg^{+2} y Na^{+2} con iones bicarbonato o por carbonatación de los compuestos liberados por determinados silicatos cálcicos de los suelos (Porta et al., 1987). Normalmente, los carbonatos de origen secundario van unidos a la fracción de limo y arcilla (Jordá et al., 2004).

La presencia de carbonatos confiere al suelo una buena estructura, puesto que tienen un carácter cementante y son una fuente de iones divalentes capaces de flocular los silicatos de las arcillas. Por otro lado, la fertilidad química puede verse afectada dado que los carbonatos formados en el suelo envuelven la materia orgánica, protegiéndola contra el ataque de los microorganismos. Sin embargo, la presencia de carbonatos confiere al suelo el pH adecuado para la actividad biológica, y con esto, la mineralización de la materia orgánica y liberación de nutrientes (Jordá et al., 2004).

El contenido en carbonatos también afecta al almacén y asimilabilidad de nutrientes puesto que pueden inmovilizar el Fe y P dando lugar a deficiencias en el cultivo. Los carbonatos no tienen capacidad para almacenar nutrientes, de este modo, cuanto mayor es la concentración de carbonatos en la fracción arcilla, menor capacidad tiene el suelo para retener nutrientes. Además, la descomposición de los carbonatos libera gran cantidad de iones divalentes Ca^{+2} , Mg^{+2} que saturan el complejo de cambio y desplazan otros iones, con lo que se da un empobrecimiento del suelo en nutrientes. Altas concentraciones de carbonatos pueden ocasionar antagonismos en la asimilación de nutrientes por las plantas, pudiendo darse una nutrición inadecuada en el cultivo. Un pH superior a 8,5 debido a la presencia de carbonatos puede provocar la insolubilización de determinados nutrientes esenciales (Primo y Carrasco, 1981; Jordá et al., 2004).

De todo lo expuesto se deduce que el suelo requiere cierta cantidad de carbonatos para asegurar una buena estructura, pero sin sobrepasar ciertos límites que disminuyan su capacidad de aportar nutrientes.

Los suelos ricos en carbonatos y con un pH de 8 tienen gran cantidad de carbonato cálcico (CaCO_3), sin embargo los suelos con pH 8,5 tienen carbonato sódico (Na_2CO_3) (Jordá et al., 2004). La presencia de carbonatos garantiza el mantenimiento de altos valores de pH, en los que tienden a precipitar los metales pesados (Primo y Carrasco, 1981). El Cd, y otros metales, presentan una marcada tendencia a precipitar como carbonatos (Alloway, 1995; Degryse et al. 2009).

2.6.4. Acidez o alcalinidad del suelo: pH

La acidez o alcalinidad depende de la concentración en la solución del suelo de iones hidrógeno (H^+). Su medida se denomina pH y su escala varía de 0 a 14, siendo el 7 el valor de neutralidad. En los suelos el rango de pH oscila entre 4 y 10. Los suelos ácidos son aquellos que presentan un $pH < 6,5$ y los suelos alcalinos tienen un $pH > 7,5$. Los valores más frecuentes se dan entre 5,5 y 8, y los más deseables en general de 6,5 a 7 (Jordá et al., 2004).

El pH del suelo influye en la asimilación de nutrientes por las plantas. En general, un pH ácido favorece la solubilidad de carbonatos, fosfatos y sulfatos. Los micronutrientes Fe, Cu, Mn y Zn están disponibles, mientras que macronutrientes como N, K, Mg, Ca pueden ser deficientes. A pH básicos o alcalinos, se produce la precipitación de Fe, Cu, Mn y Zn en forma de óxidos e hidróxidos. La mayor disponibilidad de K, Mg, Ca o P se produce a un pH de 6 a 7. A pH más altos disminuye la presencia de Ca, Mg y P. Las bacterias y los actinomicetos se desarrollan favorablemente a $pH > 5,5$, llegando incluso a desplazar a la población de hongos a pH superiores (Jordá et al., 2004).

La adsorción y la solubilidad de los metales pesados están fuertemente condicionadas por el pH, generalmente los metales son móviles a pH bajo, en forma de especies iónicas libres o como compuestos organometálicos solubles. A pH alcalinos pueden quedar retenidos en forma de carbonatos o fosfatos minerales insolubles. En la Figura 2.3 se muestra la influencia del pH en la adsorción de algunos metales (Mc Bride, 1997).

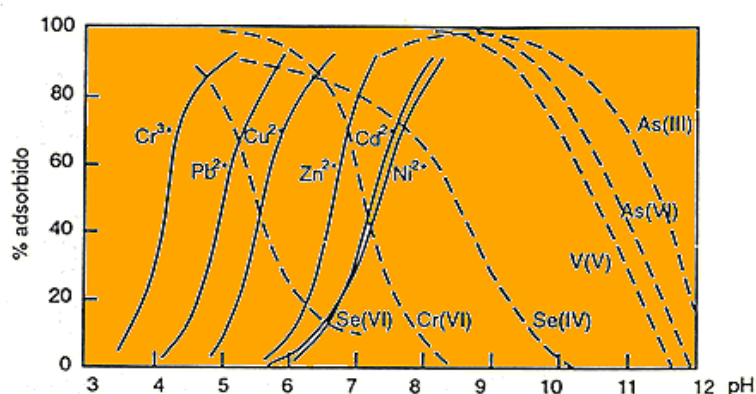


Figura 2.3. Influencia del pH sobre la adsorción de algunos metales y oxianiones metálicos sobre hidróxidos de Fe amorfo (Fuente: Manzione y Merrill, 1989).

2.6.5. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico es la cantidad de cationes que pueden ser retenidos por unidad de masa en el suelo ($cmol_c\ kg^{-1}$) (Jordá et al., 2004). Las partículas coloidales de humus y arcilla presentes en el suelo forman microagregados con carga negativa. Los iones con carga positiva (cationes) presentes en la solución del suelo pueden quedar adsorbidos a la superficie de estos microagregados. Estos cationes se encuentran en continuo movimiento alrededor de los coloides y pueden intercambiarse por otros cationes. El conjunto de partículas con la propiedad de intercambiar elementos recibe el nombre de complejo arcillo-húmico o complejo de cambio (Porta et al., 2003).

La capacidad de intercambio catiónico confiere al suelo la propiedad de almacenar nutrientes, dado que los nutrientes catiónicos pueden ser retenidos por el complejo de cambio; Na y K pueden ser fácilmente lavados puesto que son retenidos con menor fuerza. En la Figura 2.4 se presentan los cationes ordenados en función de la fuerza con que quedan retenidos en el complejo de cambio. Los nutrientes almacenados se intercambian con los de la disolución del suelo, y de este modo quedan disponibles para las plantas (Jordá et al., 2004).

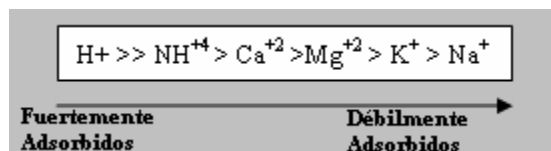


Figura 2.4. Cationes adsorbidos en el complejo de cambio (Fuente: Elaboración propia).

Por tanto, la capacidad de intercambio catiónico depende del porcentaje de materia orgánica y del tipo y contenido en arcilla en el suelo, especialmente de la arcilla dado que ésta se presenta, generalmente, en mayor cantidad. En la Tabla 2.7 se presentan los valores medios de capacidad de intercambio catiónico de los suelos, en función de su textura.

Tabla 2.7. Valores medios de CIC en función de la textura (expresado en cmol kg^{-1}) (Fuente: Fernández Fernández et al., 2001).

Tipo de Suelo	CIC (cmol kg^{-1})
Arenoso	10
Franco	15
Arcilloso	20

En general cuanto mayor sea la capacidad de intercambio catiónico, mayor será la capacidad del suelo de fijar metales. El poder de adsorción de los distintos metales pesados depende de su estado de oxidación y del radio iónico hidratado; a mayor tamaño y menor carga, menos fuertemente quedan retenidos (Mingorance, 2010).

2.6.6. Condiciones redox

El valor del potencial de oxidación-reducción es el responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido, presentando una mayor o menor estabilidad (Galán y Romero, 2008). Un cambio en las condiciones redox puede producir un incremento de la solubilidad de los metales.

2.6.7. Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn

Estos compuestos desempeñan un importante papel en la retención de metales pesados y en su inmovilización. Son compuestos muy activos, que por su baja cristalinidad y pequeño tamaño de partícula, presentan una elevada capacidad sorcitiva para metales divalentes, especialmente Cu y Pb, y en menor proporción Zn, Co, Cr y Ni (Galán y Romero, 2008).

2.6.8. Salinidad

El aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de metales y su retención mediante dos mecanismos. En el primero, los cationes de Na y K pueden reemplazar a los metales pesados que se encuentran en posiciones de intercambio catiónico. En segundo lugar, los aniones cloruro y sulfato, pueden formar compuestos más estables con metales como Pb, Zn, Cu, Cd y Hg (Galán y Romero, 2008).

3. AREA DE ESTUDIO

El área de estudio seleccionada corresponde a la cuenca del río Turia, que cubre una extensión de 6393.6 km². El río Turia nace en la Muela de San Juan, término municipal de Guadalaviar, en el entorno de los Montes Universales (Teruel) y desemboca en la ciudad de Valencia tras 280 km de recorrido. Su primer tramo se conoce por el nombre de Guadalaviar (wadi al biad 'río blanco', nombre asociado a la profunda tradición árabe de la serranía) que confluye con el río Alfambra (al-Hamrā 'el rojo'), su principal afluente. Tras la unión en la fosa de Teruel de estos dos ríos, cuyas cabeceras se sitúan a cotas próximas a los 2000 m snm, en la Sierra de Albarracín en el primero, y en la de Gúdar en el segundo, recibe el nombre de río Turia. Aguas abajo y tras adoptar rumbo ibérico (NW-SE), sus aguas quedan retenidas por los embalses de Arquillo de San Blas, Benagéber y Loriguilla (Fabre et al., 2008). El régimen fluvial de estos tres ríos y sus afluentes es pluvio-nival con aguas altas a finales del invierno y primavera, corto estiaje y lenta recuperación durante el otoño (Morell, 2001).

Las características geomorfológicas y climáticas de la cuenca del río Turia presentan un marco adecuado para la torrencialidad causante de los desbordamientos en la llanura mediterránea. En la actualidad, el comportamiento hidrológico de este río está alterado por la existencia de presas y por la acción antrópica sobre la cuenca a lo largo del tiempo. Tras la catastrófica avenida de 1957, la administración respondió con fuertes inversiones en medidas estructurales de protección, que consistieron principalmente en la construcción de un canal capaz de evacuar 5000 m³ s⁻¹. El desvío por el sur y la canalización del Turia que tuvo lugar en la década de los 60 ha supuesto la urbanización (y destrucción) de buena parte de la Huerta de Valencia (Carmona y Ruíz, 2000).

La cuenca del Turia se compone de paisajes muy diferentes, desde relieves montañosos con bosques bien conservados (los Montes Universales o la Sierra de Albarracín), hasta zonas agrícolas y densamente pobladas en la llanura aluvial que configura el tramo final de su recorrido. Estas características permiten el estudio de entornos muy diferentes, de las etapas de degradación y de los efectos de la presión humana en sus distintas actividades (agricultura, industria, urbanización, infraestructuras, etc.).

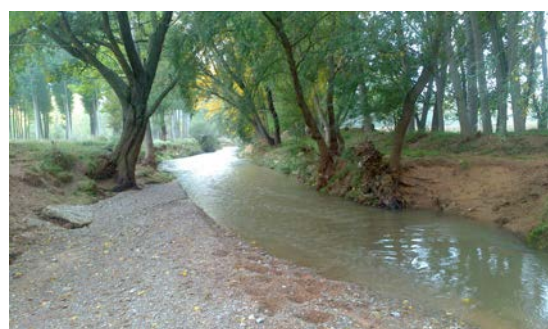
En el área de estudio se pueden diferenciar cuatro grandes zonas según su morfología, paisaje, usos del suelo y grado presión humana (Figura 3.2). Estas cuatro zonas se caracterizan por:

Zona 1. Cabecera: Comprende las cabeceras de los ríos Guadalaviar y Alfambra, en los límites de la provincia de Teruel, e incluye los alrededores de la ciudad de Teruel. Presenta paisajes colinados y montañosos, con una densidad de población muy baja (Figura 3.1, imágenes A y B).

Zona 2. Paisajes abruptos en la parte central alta de la cuenca: Incluye el Rincón de Ademuz y la comarca de Los Serranos. Se caracteriza por una morfología escarpada, lo que dificulta el uso de las aguas para el regadío. Esta zona también presenta una densidad de población baja (Figura 3.1, imagen C).

Zona 3. Paisajes en la parte central baja de la cuenca: Esta zona de colinas y llanuras representa la transición desde la parte montañosa de la cuenca a la zona más poblada y explotada. Se caracteriza por un aumento gradual de la superficie urbana junto con la agricultura intensiva. Se extiende desde el final de la comarca de Los Serranos, parte de la Hoya de Buñol-Chiva, y la comarca del Camp de Turia. A partir de aquí las aguas del Turia riegan más de 12.000 ha en las comarcas del Camp de Turia y L'Horta de Valencia. Incluye el Parque Fluvial del Turia (Figura 3.1, imagen D).

Zona 4. Llanura aluvial: La comarca de L'Horta corresponde a la llanura aluvial en el tramo final del río Turia. Esta zona se caracteriza por presentar una elevada densidad de zonas de cultivo, industrias, infraestructuras y zona urbanas, incluyendo la ciudad de Valencia.



- (A) Cauce del Turia a su paso por Villalba Alta. Zona de cabecera
- (B) Cauce del Turia en las proximidades de Teruel
- (C) Cauce del Turia a su paso por la estación de aforo en Chulilla. Zona central baja de la cuenca
- (D) Tramo del cauce en el Parque fluvial del Turia

Figura 3.1. Imágenes del cauce del río Turia (Fuente: Equipo EFAMED).

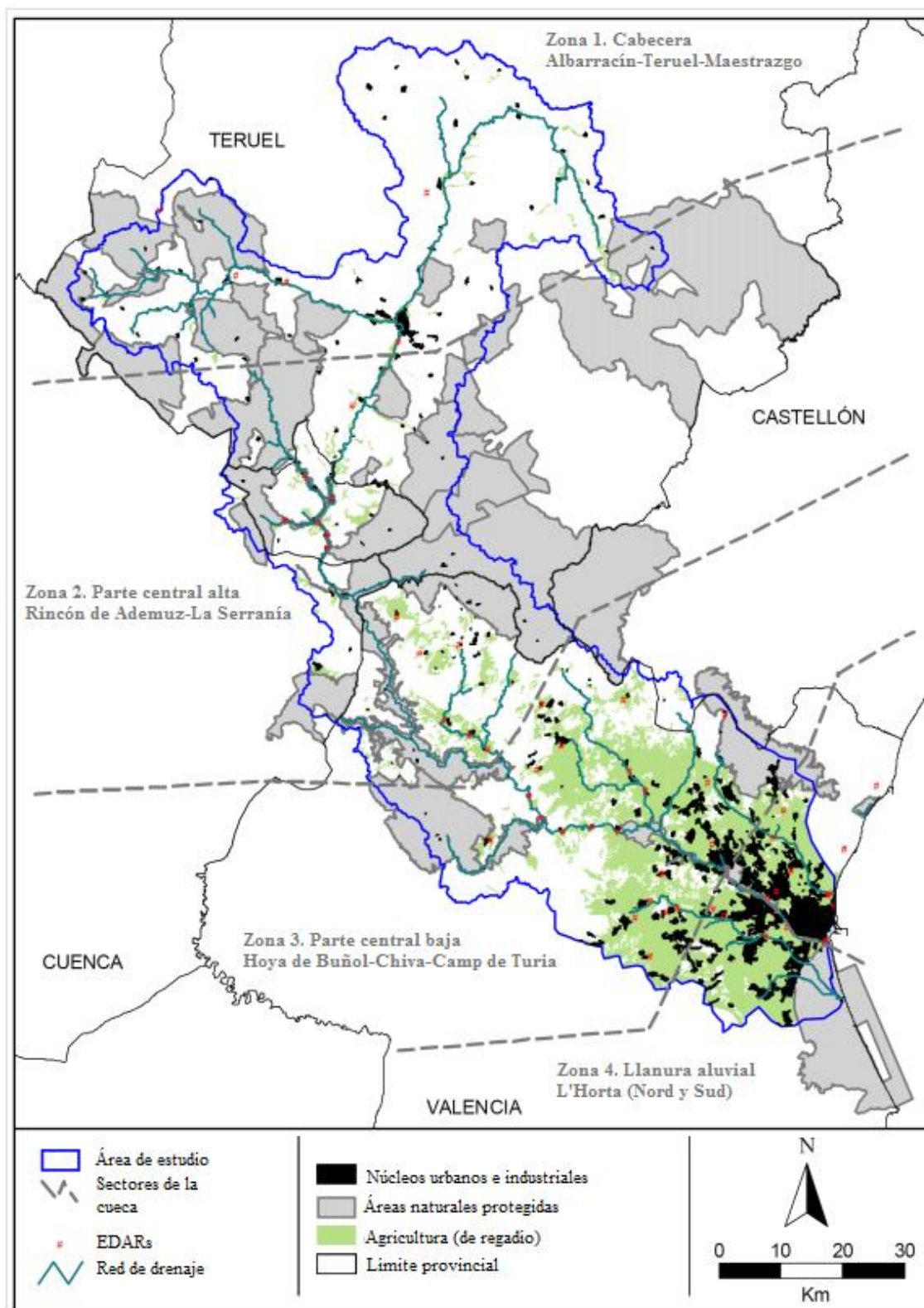


Figura 3.2. Cuenca del río Turia y las cuatro grandes zonas de estudio (Fuente: Equipo EFAMED).

3.1. Clima

El tipo de clima es mediterráneo, con veranos cálidos y secos e inviernos suaves. La temperatura media anual varía desde los 9° C en las zonas de montaña interiores y los 16° C en la zona de costa (Figura 3.3). Las precipitaciones muestran una gran variabilidad espacial y temporal (Figura 3.4). Los valores medios anuales oscilan entre los 400 y los 600 mm, pudiendo alcanzar los 800 mm en la zona de cabecera. En general, las precipitaciones mediterráneas penetran muy poco hacia el interior y solo un pequeño porcentaje puede ser retenido por los embalses de las sub-cuencas medias. La frecuencia de precipitaciones superiores a 100mm/24h refleja la influencia del Mediterráneo y el efecto de los relieves (Carmona y Ruíz, et al., 2000). A una escala anual, la región mediterránea de la Península Ibérica se ve sometida a una tensión hídrica natural ya que la relación entre evapotranspiración y precipitación anual es siempre muy alta (MIMAM, 2000). Durante la época estival, la escasez de precipitaciones y las elevadas temperaturas provocan un acusado déficit hídrico, implicando en muchos casos la temporalidad de algunos de los afluentes del Turia, como por ejemplo, el río Camarena (Robles et al., 2002). Como puede observarse en las Figuras 3.5 y 3.6, las precipitaciones y las temperaturas medias anuales son mayores en la estación de Valencia que en la de Teruel, sin embargo ambas muestran un déficit hídrico durante los meses de verano. Los máximos térmicos se registran en los meses de julio y agosto, coincidiendo con la estación seca. Asimismo, durante los meses de octubre y noviembre pueden producirse episodios de precipitación de gran intensidad y corta duración, conocidos comúnmente como ‘gota fría’.

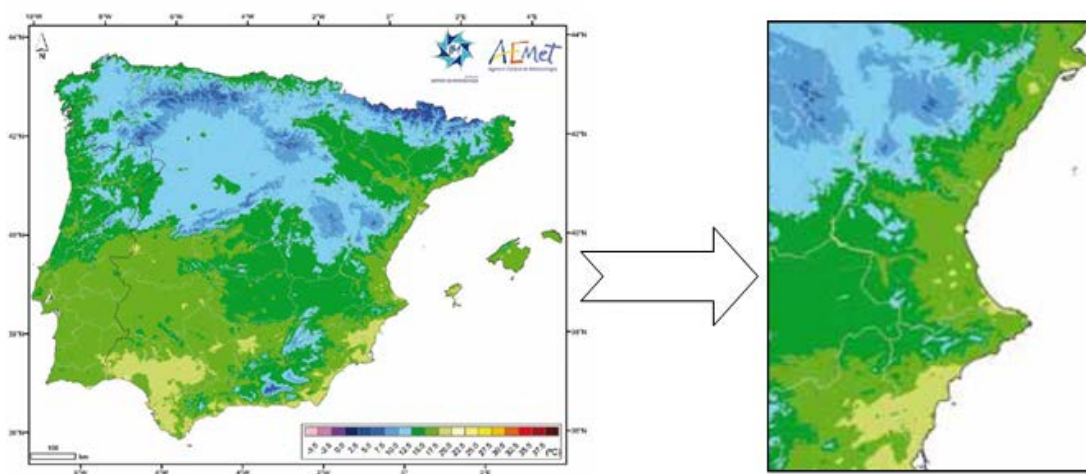


Figura 3.3. Temperatura media anual de España.
(Fuente: Agencia Estatal de Meteorología (AEMET)).

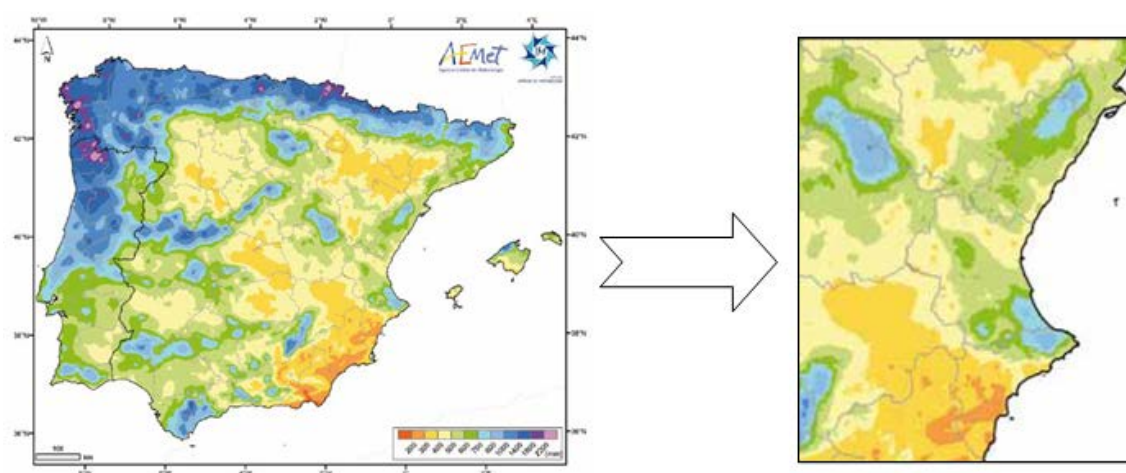


Figura 3.4. Precipitación media anual de España (Fuente: AEMET).

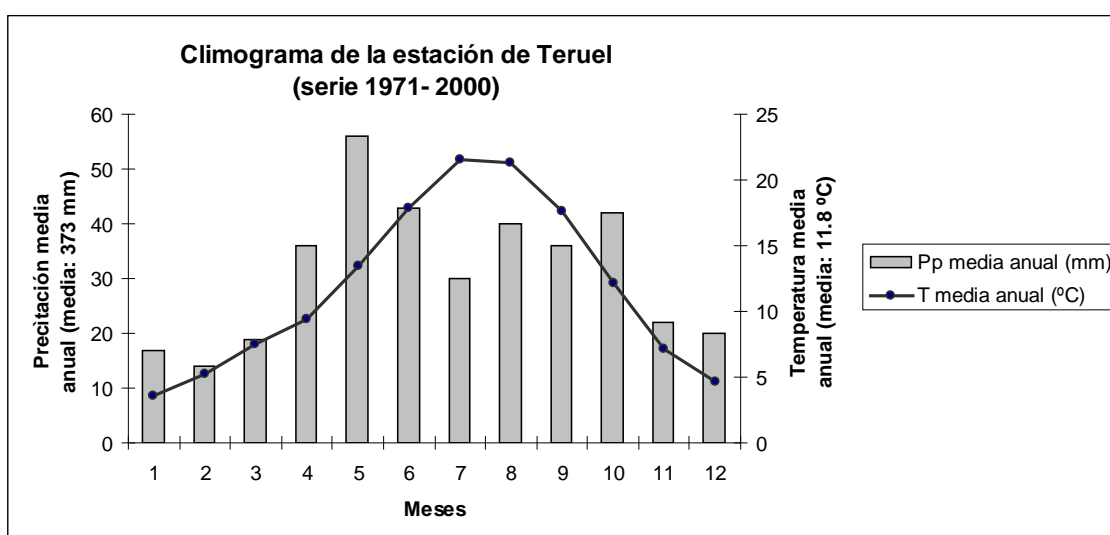


Figura 3.5. Climograma de Gaussen de la estación de Teruel para el período 1971 – 2000. Datos obtenidos a partir de AEMET (Fuente: Elaboración propia).

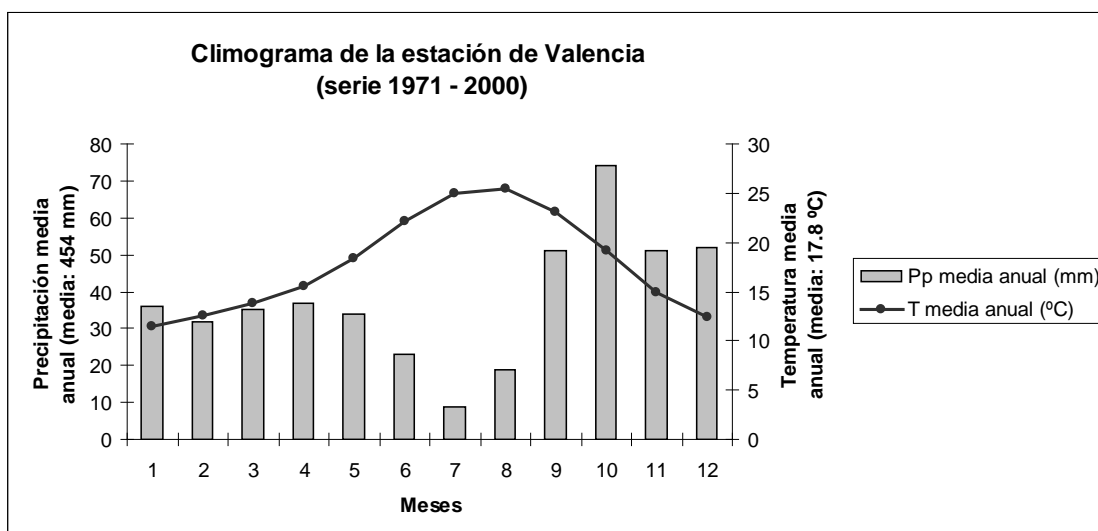


Figura 3.6. Climograma de Gaussen de la estación de Valencia para el período 1971 – 2000. Datos obtenidos a partir de AEMET (Fuente: Elaboración propia).

Según la clasificación de Köppen, utilizada por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), en la zona de estudio dominan dos tipos climáticos: árido y templado (Figura 3.7). El clima árido se subdivide en el subtipo *Bsk* (estepa), donde la precipitación anual se concentra en el semestre de otoño a invierno y la temperatura media anual es superior a los 18° C. El clima templado se subdivide en tres clases: *Csa* (verano seco y caluroso) y, las siguientes sin estación seca, *Cfa* (verano templado) y *Cfb* (verano caluroso), con una escasa representación en la zona interior de montaña en la parte occidental de la provincia de Teruel.

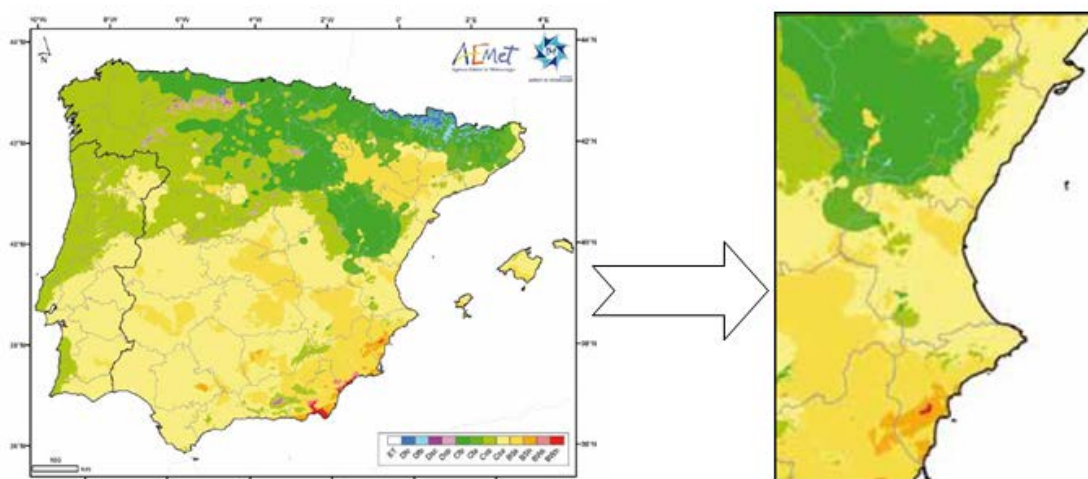


Figura 3.7. Mapa climático de España, según la clasificación de Köppen (Fuente: AEMET).

3.2. Litología

En la zona de estudio se identifican diferentes grupos litográficos (Figura 3.8). Los grupos predominantes son las calcarenitas y margas, aunque también existen proporciones muy significativas de calizas y material aluvial. Este último se encuentra principalmente en el tramo final del río Turia.

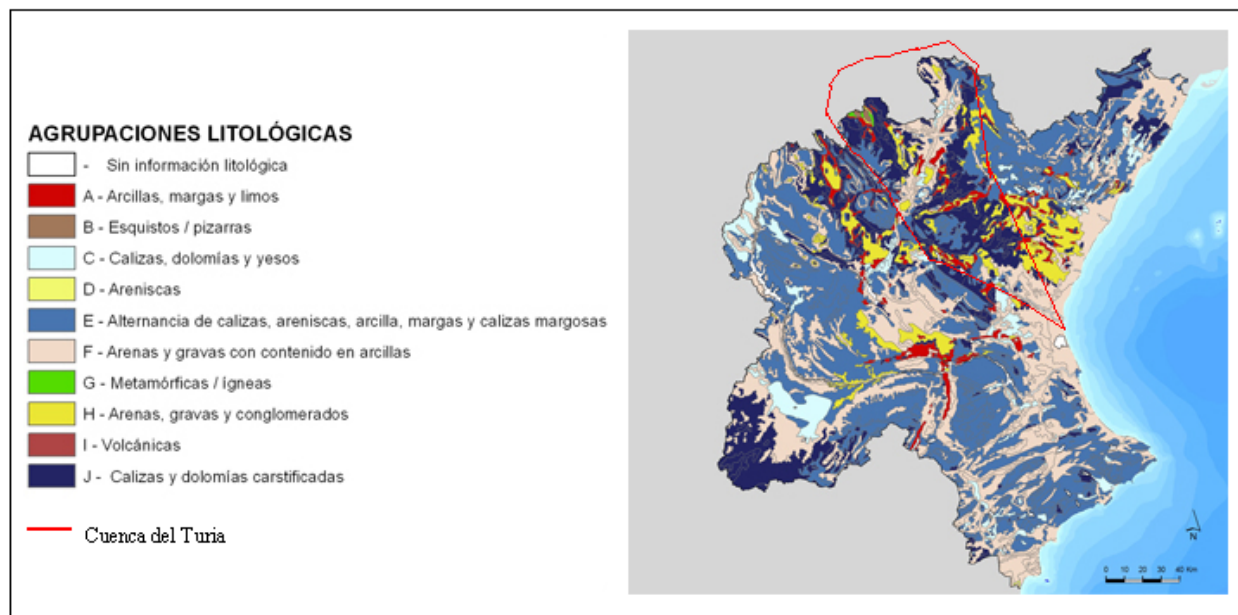


Figura 3.8. Agrupaciones litológicas de la Confederación Hidrográfica del Júcar (CHJ)
(Fuente: CHJ).

A continuación se explica con mayor detalle las diferentes agrupaciones litológicas presentes en el área de estudio, siguiendo la zonificación de la Figura 3.2.

Zona 1. Cabecera

La parte alta del curso del río Alfambra discurre entre la Sierra del Pobo y la Sierra de Gúdar. Los materiales que predominan son las rocas sedimentarias de origen detrítico y químico de edad mesozoica, fundamentalmente calizas y calizas margosas en las zonas elevadas y, material arcilloso y arenoso en las zonas deprimidas. Las rocas más antiguas del Triásico afloran en la parte central de la sierra. La red fluvial compartimenta las alineaciones montañosas individualizadas que forman las Serranías de Gúdar, dando una gran variedad de relieves, entre ellos la Sierra del Pobo, la Muela de Camarillas-Sierra de Gúdar y la depresión del Pobo-Cedrillas. La alternancia de formaciones permeables e impermeables es adecuada para la existencia de acuíferos. Las surgencias naturales son frecuentes y contribuyen a aumentar el caudal de los ríos principales (Gutiérrez y Peña, 2006a).

El río Guadalaviar y sus afluentes discurren por las Serranías de Albarracín que comprenden los Montes Universales, las sierras de San Ginés y Menera y la Sierra de Albarracín donde tiene su cabecera. Este río, orienta su recorrido en dirección Oeste-Este, caracterizándose su valle por la alternancia de tramos en los que el río discurre encajado en

profundos cañones calcáreos, resultado de procesos de modelado fluvio-kársticos, con otros tramos en los que la erosión lineal del río ha llegado hasta los niveles blandos del Keuper (yesos y margas), propiciando un ensanchamiento lateral que amplía la llanura de inundación, actualmente ocupada por los campos de cultivo. La importancia del karst en la Sierra de Albarracín se pone de manifiesto en el río de la Fuente del Berro ó Arroyo de Frías (Fabre et al., 2008).

Desde el punto de vista geológico, las serranías están formadas por un basamento paleozoico y una cobertera de materiales mesozoicos con pequeños retazos terciarios, quedando separados ambos por el nivel de despegue del Keuper que aflora normalmente en zonas muy tectonizadas. El basamento, fuertemente fracturado y plegado, aflora en cinco macizos: Collado de la Plata, Carbonera, Tremedal, San Ginés y Menara, constituidos por cuarcitas y pizarras con intercalaciones carbonatadas. El Triásico Inferior se apoya discordante sobre el Paleozoico y está formado por areniscas rojas, denominadas rodeno. La cobertera de rocas carbonatadas, especialmente del Jurásico, muy ricas en fósiles, son las que ocupan mayor extensión y se presentan en una serie de grandes pliegues.

Geomorfológicamente, los macizos paleozoicos aparecen aislados; las cuarcitas dan origen a relieves de crestas y en general, a resaltes morfológicos entre amplios valles abiertos en los materiales pizarrosos. Esta morfología se puede observar en el término de Almohaja. Dichos macizos están rodeados de materiales mesozoicos formando extensos páramos calcáreos, por donde la red fluvial discurre encajada y origina espectaculares hoces y estrechos. Las rocas que afloran son calizas y margas del Jurásico, suavemente plegadas e intensamente fracturadas (Gutiérrez y Peña, 2006b).

La zona de confluencia entre el río Alfambra y Guadalaviar, está caracterizada por la conservación de un importante sistema de terrazas fluviales y por la presencia de diferentes muelas, desde cuyas cumbres se divisa la amplia vega del Turia. En su inicio, el río Turia está enmarcado entre las muelas terciarias; en el tramo entre Vilel y Libros se encaja describiendo meandros en las formaciones mesozoicas que forman el sustrato de la cuenca. La terraza superior se localiza en la zona de confluencia de los ríos Alfambra y Guadalaviar y está compuesta por gravas y conglomerados de cantos calizos y cuarcíticos. Asociados a esta terraza se localiza un nivel de glacis compuesto por gravas arenosas. La terraza inferior se sitúa entre Villalba Baja y Teruel y, está compuesta de gravas y cantos redondeados sin cementar. Las formas de origen kárstico también están presentes: lapiares y dolinas en cubeta en Orrios y Villalba Alta, dolinas en embudo entre Cuevas Labradas y Villalba Baja, en las formaciones yesíferas, y en dolinas aluviales y en embudo en las proximidades de Escorihuela, sobre los travertinos o en los glacis (Peña et al., 1985).

Zona 2. Parte central alta

La mayor parte del relleno de la fosa tectónica de Teruel, tras su configuración, tiene lugar en el Mioceno Superior. Es de materiales totalmente continentales; en la parte inferior son detríticos, sobre todo arcillas rojizas con intercalaciones de conglomerados y areniscas, depositados en abanicos aluviales y fluviales; en la parte superior, son materiales de edad Pliocena, yesos y calizas margosas de colores blanquecinos, con fósiles de moluscos de agua

dulce, lo que indica un origen lacustre. Sobre estos materiales neógenos se instaló la red fluvial cuaternaria que generó terrazas fluviales y glaciais.

Entre la muela de Teruel y la de Villastar se ha producido un abarrancamiento importante por la incisión de los cursos fluviales que se dirigen en dirección perpendicular hacia el río Turia. Como consecuencia, en algunas zonas las calizas neógenas han sido desmanteladas aflorando las arcillas rojas miocenas dando lugar a escarpes verticales. A la altura del rincón de Ademuz, los materiales que constituyen el sustrato infrayacente son de edad Mesozoica y consisten en calizas y dolomías con abundantes niveles siliciclásticos del Triásico y Cretácico que fueron plegados y fracturados durante la Orogenia Alpina (Peña et al., 1985). También son frecuentes los afloramientos de arcillas del Keuper del Triásico Superior (Plá, 1991).

De este modo, la parte central alta de la cuenca del río Turia, constituye un paleorelieve, cuyas depresiones se rellenaron por sedimentos fluvio-lacustres detríticos, carbonatados y evaporíticos a partir del Mioceno, que se componen principalmente de arenas, gravas y conglomerados con afloraciones de arcillas, margas y limos (Arce et al., 1983).

Zona 3. Parte central baja

Se compone de materiales calizos, tanto jurásicos como cretácicos, con alternancia de areniscas, arcillas, margas y calizas margosas. En esta zona se distinguen tres tipos de relieve:

- a) La zona montañosa de colinas donde se produce una alternancia de litologías mesozoicas resistentes de origen calizo-dolomítico que aparecen plegadas y karstificadas.
- b) Un sector hundido relleno de depósitos cuaternarios, correspondiente a la plataforma Buñol-Chiva, fracturada en sus extremos y sobreelevada en relación al resto del valle, constituye un espacio de concentración de aportes hídricos. Su escasa pendiente dificulta la formación de un drenaje definido y favorece el encharcamiento de algunas áreas más deprimidas denominadas ‘almarjales’. Dicha plataforma y las zonas de encharcamiento recurrente constituyen auténticos elementos de mitigación de las avenidas.
- c) El sector oriental corresponde a un relieve alomado y subtabular sobre arcillas rojas, margas limolíticas y calizas margosas terciarias (Camarasa, 1990).

Zona 4. Llanura aluvial

La llanura costera del río Turia forma parte de las planas sedimentarias del Golfo de Valencia, claro ejemplo de acumulación detrítica pleistocena y holocena, compuesta principalmente por una alternancia de arenas, gravas y conglomerados con pequeñas zonas de arcillas, margas y limos. Estas cuencas han experimentado un proceso de hundimiento (desde fines del Terciario) y superposición de niveles cada vez más recientes, ya sean continentales, marinos o de transición (Carmona, 1990).

Desde el punto de vista estructural, el sector costero o litoral centro valenciano se configura en el contacto entre los sistemas Ibérico y Bético (Julivert et al., 1980, citado en Carmona, 1990). Tras los episodios comprensivos, origen de las mayores estructuras de ambos sistemas, tiene lugar una tectónica de tipo distensivo que se produjo en el Neógeno, y prácticamente, durante todo el Cuaternario. Esta actividad distensiva se hace evidente en el escalonamiento sucesivo de las estructuras en dirección al mar y la pérdida progresiva de altura de los niveles continentales pleistocenos (Carmona, 1990).

La llanura costera del Turia se extiende, precisamente, a partir de uno de los ejes tectónicos distensivos comentados, la línea entre Montcada, Burjassot, Manises y Torrent (Figura 3.9). Dicha línea marca el punto de desaparición de todos los materiales miocénicos y también de los niveles continentales del Cuaternario, glaciares y terrazas del Pleistoceno inferior y medio, evidentes aguas arriba de la misma. Ya en plena llanura, estos niveles aparecen de nuevo, pero a diferentes cotas, ya sea en superficie (Burjassot-Benicalap), o en profundidad (conglomerados del subsuelo de Valencia, o el suelo rojo enterrado bajo la población de Mislata) (Carmona, 1990).

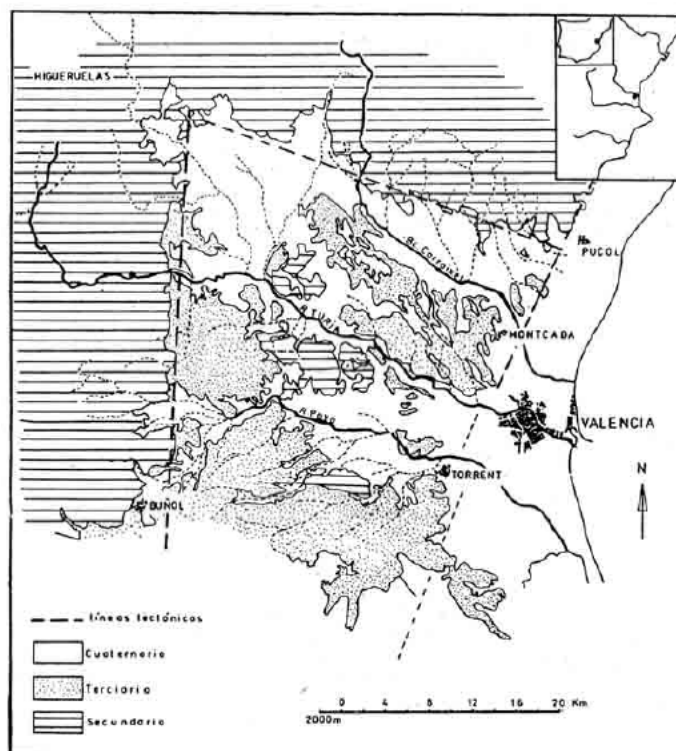


Figura 3.9. Ejes tectónicos de la llanura aluvial del río Turia (Fuente: Carmona, 1990).

3.3. Vegetación

La zona de estudio presenta una gran diversidad de ecosistemas con una vegetación característica asociada a la litología, geomorfología, tipo de suelo y clima.

El bosque ripario es de gran diversidad biológica. Es destacable la superficie ocupada por los cañares (*Arundo donax*) en la ribera del río. Los márgenes del río Turia, cuyo cauce es

permanente, se encuentran sauces (*Salix fragilis*, *Salix alba*), fresnos (*Fraxinus angustifolia*), álamos y chopos (*Populus alba*, *Populus nigra*) y olmos (*Ulmus minor*). En los cauces sin un régimen fluvial permanente, la vegetación está dominada principalmente por tamarindos (*Tamarix gallica*, *Tamarix canariensis*) y adelfas (*Nerium oleander*). Ya en contacto con el agua encontramos toda una comunidad de plantas anfibias (helófitas) constituida por carrizos (*Phragmites australis*), eneas (*Typha latifolia*, *Typha angustifolia*) y juncos (*Scirpus sp.*), mientras que diversas especies de fanerógamas del género *Potamogeton* afloran a la superficie desde el lecho del río (Generalitat Valenciana, 2013). En la Figura 3.10 se muestran algunas de las especies vegetales mencionadas. A continuación, se explica los diferentes tipos de especies que se pueden encontrar en la cuenca del Turia siguiendo la zonificación de la Figura 3.2.

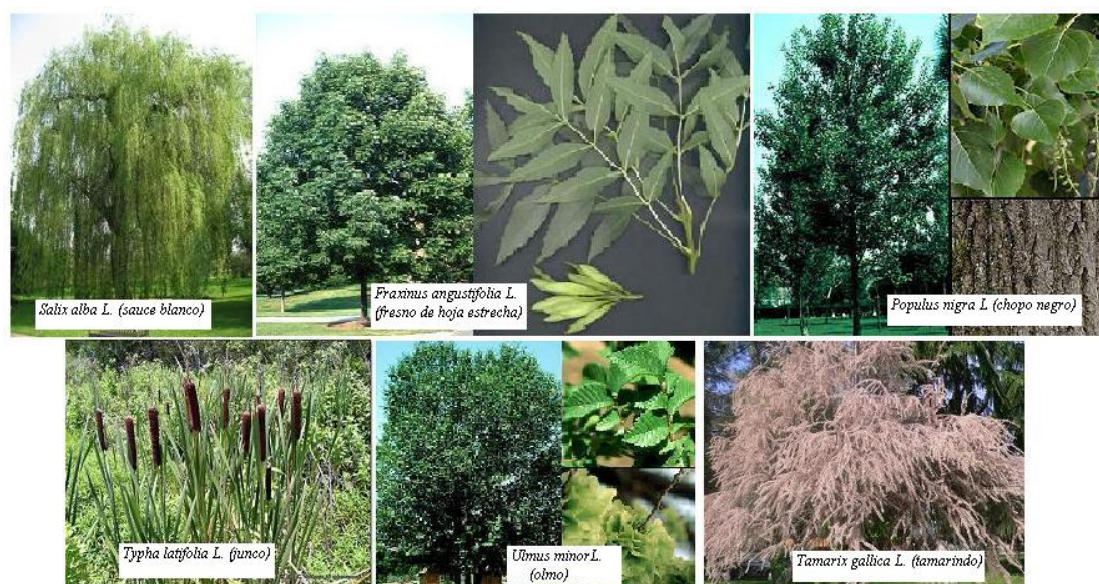


Figura 3.10. Vegetación de ribera.

Zona 1. Cabecera

En la Sierra de Gúdar, situada al este de la depresión de Teruel, nace el río Alfambra. Es llamativo el contraste que presenta la vegetación hidrófila, típica de ribera, del río Alfambra-Turia con el paisaje árido y ajado de sus alrededores. Tierras secas que están sometidas a intensa oscilación térmica, que obliga a un esfuerzo de la vegetación para adaptarse a las condiciones extremas de la zona. Allí donde los cultivos cerealistas lo permiten, encontramos una vegetación casi esteparia, muy afectada por el pastoreo, formada por especies leñosas y plantas aromáticas, así como aliagas y diversas gramíneas (de Puig y Brugués, 1980). A veces, en las depresiones húmedas de las partes culminales se forman prados de tipo subalpino. En las partes altas del Peñarroya (2019 m) existen extensos pinares de *P. sylvestris*, en las laderas frondosos pinares de *P. salzmanii* y en la base carrascales (*Quercus ilex*) alternando en las umbrías con quejigales (*Quercus faginea*) (Casas, Fuertes, Simó y Varo, 1978, citado en de Puig y Brugués, 1980). En la Figura 3.11, se muestran algunas de las especies vegetales mencionadas propias de la Sierra de Gúdar.

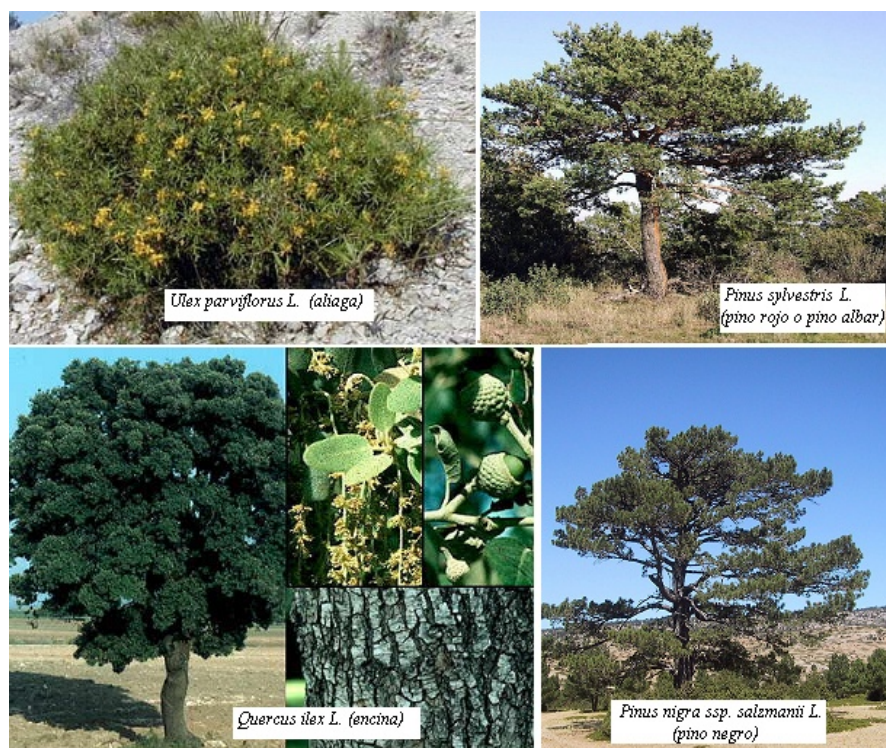


Figura 3.11. Especies vegetales de la Sierra de Gúdar.

En la Sierra de Albarracín, donde nace el río Guadalaviar, se diferencia dos sectores: calizo y silíceo, donde se encuentran diferentes especies vegetales. La penetración de especies atlánticas se ve favorecida por los suelos ácidos que se encuentran en la zona inferior de la Sierra, y por algunas áreas más húmedas. En este sector podemos encontrar *P. pinaster* cubriendo los ródenos de arenisca y en menor número *P. sylvestris*, formando comunidades mixtas con melojo (*Quercus pyrenaica*). Otras especies de carácter silícola que se encuentran en la Sierra de Albarracín son *Asplenium adiantum-nigrum* L., *Polypodium interjectum*, *Q. rotundifolia* asociado frecuentemente a la sabina albar (*Juniperus thurifera*) y el quejigo, *Rumex acetosella*, *Dianthus deltoides*, *Moenchia erecta*, *Sclerantus annuus* y *Silene portensis*, entre otras. En el sector calizo, el *P. sylvestris* forma parte del clímax en el piso oromediterráneo y se encuentra asociado a la sabina rastrera (*Juniperus sabina*), que es de carácter pionero y favorece la instalación de la comunidad clímax gracias a la generación de humus. Otras especies propias de este sector son: *P. nigra* que se encuentra en las zonas más frías, *Asplenium fontanum* L. y *A. ruta-muraira* L. especie rupícola muy común en toda la zona, *Q. faginea*, *Juniperus phoenicea*, *Thesium divaricatum*, *Dianthus hispanicus*, *Paronichia Kapella*, *Silene legionensis* y *Aethionema saxatile*, entre otras. Además de las mencionadas en ambos sectores, también se encuentran diversas especies con indiferencia edáfica como son algunas del género *Juniperus* (*J. communis* L., *J. oxycedrus*), *Ephedra major*, *Ficus carica* y *Dryopteris filix-mas* L. frecuentes en roquedos, *Osyris alba* y varias del género *Equisetum* (*E. arvense* L., *E. ramosissimum*). También se puede encontrar algunas especies de carácter nitrófilo como *Urtica dioica*, varias del género *Polygonum* (*P. aviculare*, *P. persicaria*), *Rumex cypripus* y varias del género

Chenopodium (de Puig y Brugés, 1980). En la Figura 3.12 se muestran algunas de las especies mencionadas propias de la Sierra de Albarracín.



Figura 3.12. Especies vegetales de la Sierra de Albarracín.

En general, existe una dominancia de las especies circumboreales. En las Sierras, encontramos extensos y frondosos bosques de coníferas, también existen amplias zonas de monocultivo de cereales y, en los márgenes de los ríos, la típica vegetación de ribera con choperas y huertas de regadío. Existen pequeñas áreas de extraordinaria biodiversidad que contrastan con las amplias parameras y los desiertos casi absolutos de otras zonas. Lo más significativo es que más de la mitad de la superficie de la provincia de Teruel está cubierta por matorrales y pastizales, resultantes, casi siempre, de la degradación de la vegetación original autóctona (carrascales) por causas antrópicas (de Puig y Brugés, 1980).

Zona 2. Parte central alta

A partir de esta zona se produce una disminución de las especies de carácter atlántico a favor de las especies mediterráneas. El sobrepastoreo, las roturaciones para el cultivo agrícola y los incendios, han hecho que los suelos aptos en principio para los bosques se hayan empobrecido y erosionado, soportando hoy una cubierta de matorral predominante (González y Vargas, 2009). En el Rincón de Ademuz y la Sierra de Javalambre, situada al sur de la depresión de Teruel, la especie arbórea dominante es el *P. sylvestris* en asociación con la sabina rastrera a la que acompañan enebros (*Juniperus communis* subsp. *Hemisphaerica* y en ocasiones *J. oxycedrus* o *J. phoenicea*) y diversos caméfitos pulvinulares. Los arbustos caducifolios son

frecuentes en suelos algo más profundos y también un estrato de gramíneas y otras herbáceas. El estrato arbustivo se compone de enebros, rosáceas (*Amelanchier ovalis*, *Crataegus monogyna*) y ericáceas (*Calluna vulgaris*, *Vaccinium myrtillus*) y en el estrato herbáceo son frecuentes diversos elementos gramínoideos donde destacan *Artemisia pedemontana*, *Koeleria vallesiana*, *Festuca rubra*, *Poa ligulata*, *Festuca hystrix*, entre otras especies (Calzada, 1996). En la parte basal de la Sierra de Javalambre, también podemos encontrar carrascales (*Quercus ilex* L. *subsp rotundifolia*) que van siendo substituidos por la sabina albar (*Juniperus thurifera*). En las laderas umbrías donde hay mayor humedad edáfica se encuentran quejigales (*Quercus faginea*) y en la base hay aún extensos pinares de *P. salzmanii* (de Puig y Brugés, 1980).

En las proximidades de Titaguas, Aras de Alpuente, El Collado, La Yesa y Alpuente hay cultivos de carácter mediterráneo, principalmente viñedos, cereales, olivos y almendros. Las laderas más secas, intercaladas entre los cultivos, se hallan pobladas de matorral claro, a veces con *Juniperus thurifera*. En las laderas sobre el río Turia hasta el embalse de Benagéber se pueden encontrar pinares formados por *Pinus halepensis*. El sotobosque claro está formado por *Juniperus oxycedrus*, *J. phoenicea*, *Rhamnus lycioides*, *Pistacia lentiscus*, *Globularia alypum*, *Dorycnium pentaphyllum*, *Genista scorpius*, *Smilax aspera*, *Daphne gnidium*, *Rosmarinus officinalis*, *Thymus vulgaris* y *Leuzea conifera*, entre otras especies. En los taludes, *Hymenostomum tortile*, *Hymenostomum microstomum*, *Anisothecium varium*, *Trichostomum crispulum*, *Pterygoneurum ovatum* y sobre las rocas, *Crossidium squamiferum*, *Tortula muralis*, *Schistidium apocarpum*, *Grimmia pulvinata* y *Orthotrichum anomalum*. En las proximidades del embalse (430 m) hay zonas más húmedas con una vegetación arbustiva más densa, con *Pistacia lentiscus*, *Juniperus oxycedrus*, *Rubia peregrina*, *Bupleurum rigidum*, *Lonicera implexa*, *Erica multiflora*, *Digitalis obscura*, *Teucrium chamaedrys*, *Viburnum tinus*, *Daphne gnidium*, *Cytisus sessilifolius*, *Quercus coccifera*, *Cytisus patesas*, *Rhamnus lycioides*, *Stachelina dubia*, *Asparagus acutifolius*, etc. (Figura 3.13) (Casas, Varo y Lasala, 1976).



Figura 3.13. Especies vegetales de la parte central alta de la cuenca del Turia.

En Arcos de las Salinas y en el entorno de Tuéjar encontramos afloramientos yesíferos donde se desarrollan varias especies adaptadas al sulfato cálcico (Figura 3.14) como son: *Heliantemum syriacum* L., *Ononis tridentata* L. y *Gypsophila struthium* subsp. *Hispanica* (exclusiva de suelos yesosos) (Casanova, 2011).

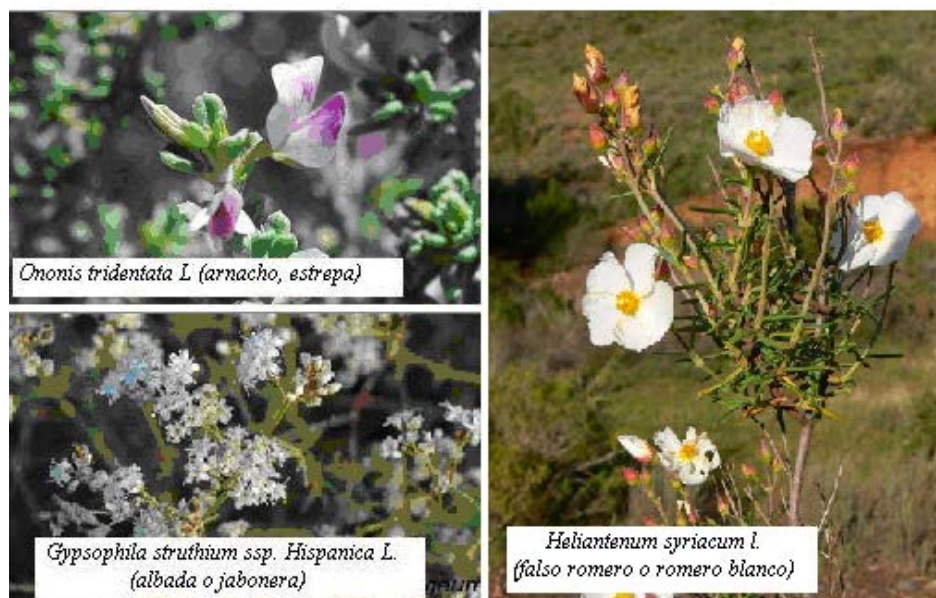


Figura 3.14. Vegetación gipsícola.

Zona 3. Parte central baja

Como sucede en la parte central alta de la cuenca, la roturación de los montes para el cultivo ha sido y es muy intensa; de ahí que haya desaparecido el bosque, quedando el típico matorral mediterráneo en las áreas montañosas. En esta zona se encuentra el Parque Natural del Turia, el cual se extiende hasta la llanura aluvial (zona 4). Con una superficie de 4692 hectáreas, se extiende por las comarcas de L'Horta, El Camp de Túria y Los Serranos, representando un claro ejemplo del escaso y valioso bosque ripícola mediterráneo asociado al río Turia. La escasa precipitación media implica que el pino carrasco (*Pinus halepensis*) y la maquia posean un elevado valor ecológico, existiendo abundancia en especies de clima semiárido como son el tomillo (*Thymus* sp.), el romero (*Rosmarinus officinalis*), el lentisco (*Pistacia lentiscus*), el palmito (*Chamaerops humilis*), la aliaga (*Ulex parviflorus*), o el esparto (*Stipa tenacissima*). Cabe destacar la pervivencia de ciertos endemismos valencianos, como la albaida sedosa (*Anthyllis lagascana*, *Anthyllis henoniana* subsp. *valentina*), la cola de gato (*Sideritis juryi*), la zamarrilla (*Teucrium edetanum*) o la albaida de espiga fina (*Anthyllis terniflora*). Viviendo junto a los cultivos tanto de regadío como de secano, podemos encontrar plantas vivaces y anuales entre las que destacan la avena silvestre (*Avena fatua*), *Amaranthus blitoides*, *Cirsium arvense*, *Equisetum arvense* y *Diplotaxis erucoides* (Generalitat Valenciana, 2013). En la Figura 3.15 se muestran algunas de las especies mencionadas.



Figura 3.15. Especies vegetales de la parte central baja de la cuenca del Turia.

Zona 4. Llanura aluvial

La transformación agraria que se ha llevado a cabo en esta zona desde la época romana y la expansión urbanística de la ciudad de Valencia, han destruido prácticamente la totalidad de la vegetación natural de esta zona (Giner, 2005). En la Figura 3.16 se muestran los diferentes tipos de vegetación y cultivos de la llanura aluvial del río Turia.

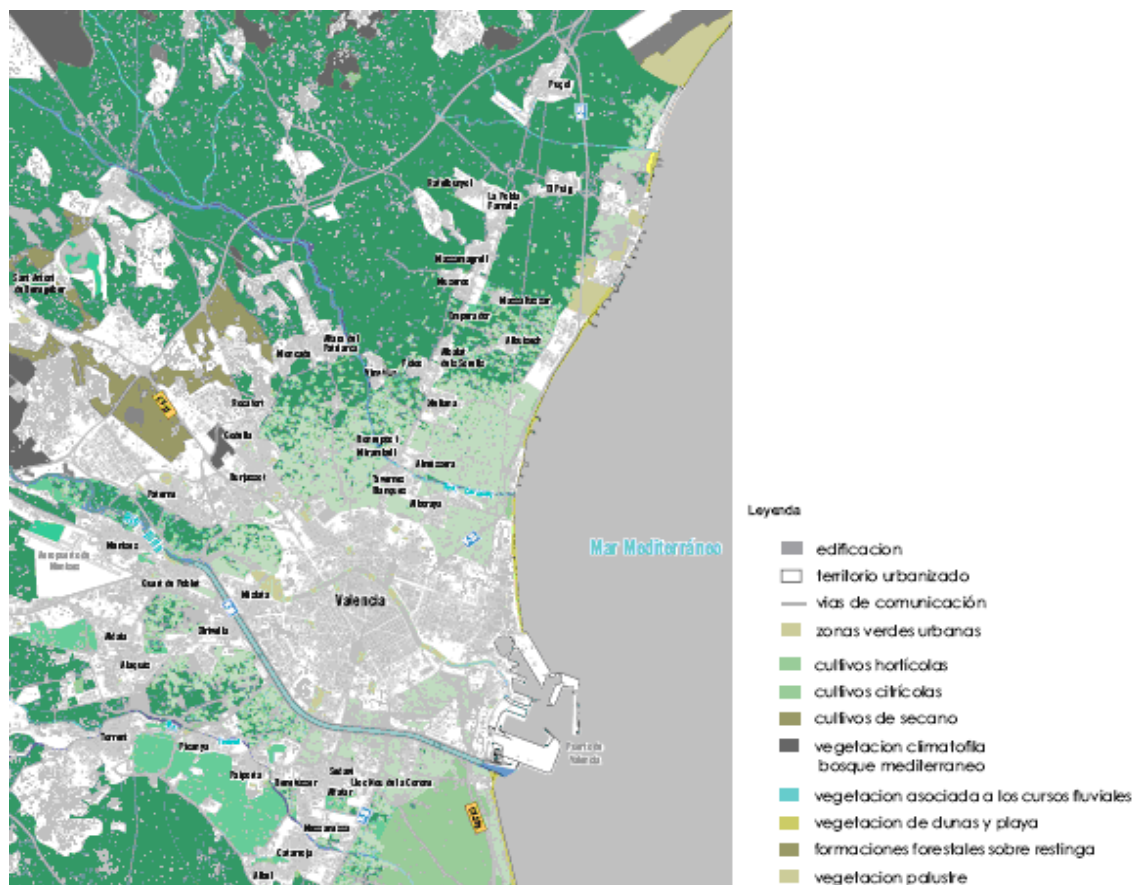


Figura 3.16. Vegetación y tipos de cultivo en la llanura aluvial del Turia
(Fuente: Generalitat Valenciana, 2008a).

Los regadíos de Valencia tienen su origen en la época del imperio romano. Posteriormente, durante el periodo islámico se desarrolló una importante infraestructura hidráulica con acequias y azudes que permitió la desecación de extensas zonas pantanosas que ocupaban la llanura aluvial, hasta crear un espacio fértil y productivo. A los cultivos clásicos ya habituales en la época romana como los cereales, viña y olivos, se añadieron el arroz, la chufa y nuevas especies de hortalizas, de cuya raíz latina, deriva el nombre de la propia Huerta (Figura 3.17) (Giner, 2005).



Figura 3.17. Imagen de la llanura aluvial donde se asienta el área metropolitana de Valencia
(Fuente: Generalitat Valenciana, 2008a).

Actualmente, sobresalen las comunidades palustres con cañizos (*Phragmites spp.*), enneas (*Thypha angustifolia*) y juncos, que forman los marjales. Los árboles y arbustos más típicos suelen encontrarse aislados o en hileras asociadas a ribazos o acequias, sometidos a la intervención humana que, en general, los ha cortado en aras de un máximo aprovechamiento del terreno agrícola (Díaz y Galiana, 1994, citado en Generalitat Valenciana, 2008a). El terreno agrícola está ocupado por cultivos frutícolas con predominio de los cítricos y por una vegetación hortícola normalmente rotacional de temporada. Como resultado de la ocupación agrícola de toda la zona, ha aparecido una vegetación asociada a la misma denominada como nitrófila con distintas comunidades (Carretero y Aguilera, 1994, citado en Generalitat Valenciana, 2008a).

3.4. Tipo y usos del suelo

La mayoría de los puntos de muestreo se localizan en las riberas de los cauces (Figura 4.1). En esta zona, el tipo dominante de suelo corresponde a los Fluvisoles (WRB, 2006). En la clasificación americana (Soil Taxonomy), este tipo de suelos se conoce como Fluvents y Fluvaquents. Son suelos azonales, desarrollados sobre depósitos aluviales y coluviales, generalmente recientes. Se caracterizan por recibir nuevos aportes de material a intervalos variables de tiempo, por lo que suelen presentar estratificaciones de espesor muy desigual. Los Fluvisoles son, en general, suelos profundos con texturas variables, incluso dentro del perfil por su carácter poligenético. Su contenido en materia orgánica es relativamente bajo, alrededor del 2%, que decrece irregularmente con la profundidad, o permanece alrededor de 0.2% a los 125 cm. Estas variaciones se relacionan con el régimen de sedimentación y transporte de material. Son suelos típicos de fondos de valle o de llanuras y abanicos aluviales, con fertilidad alta y susceptibles de incrementar su productividad con prácticas agrícolas sencillas, por lo que, tradicionalmente, han sido utilizados como zonas de huerta y cultivos frutales en los alrededores de los núcleos urbanos.

Los usos del suelo están ligados principalmente al tipo de actividades que se han ido desarrollando en cada zona, y especialmente, de hasta qué punto el suelo ha sido transformado para uso agrícola. De acuerdo a la información proporcionada por el Corine Land Cover (2000), los principales usos del suelo son: bosques y zonas seminaturales, zonas agrícolas de secano, zonas agrícolas de regadío y en menor proporción, zonas urbanas e industriales. A partir de los datos proporcionados por el Sistema de Información sobre Ocupación del Suelo de España (SIOSE, 2005) se ha elaborado un mapa de usos del suelo en la cuenca del Turia (Figura 3.18), distinguiendo entre tres usos: agrícola, forestal y urbano e industrial. Como puede observarse en el mapa, la llanura aluvial del Turia está ocupada por cultivos y asentamientos de tipo urbano e industrial.

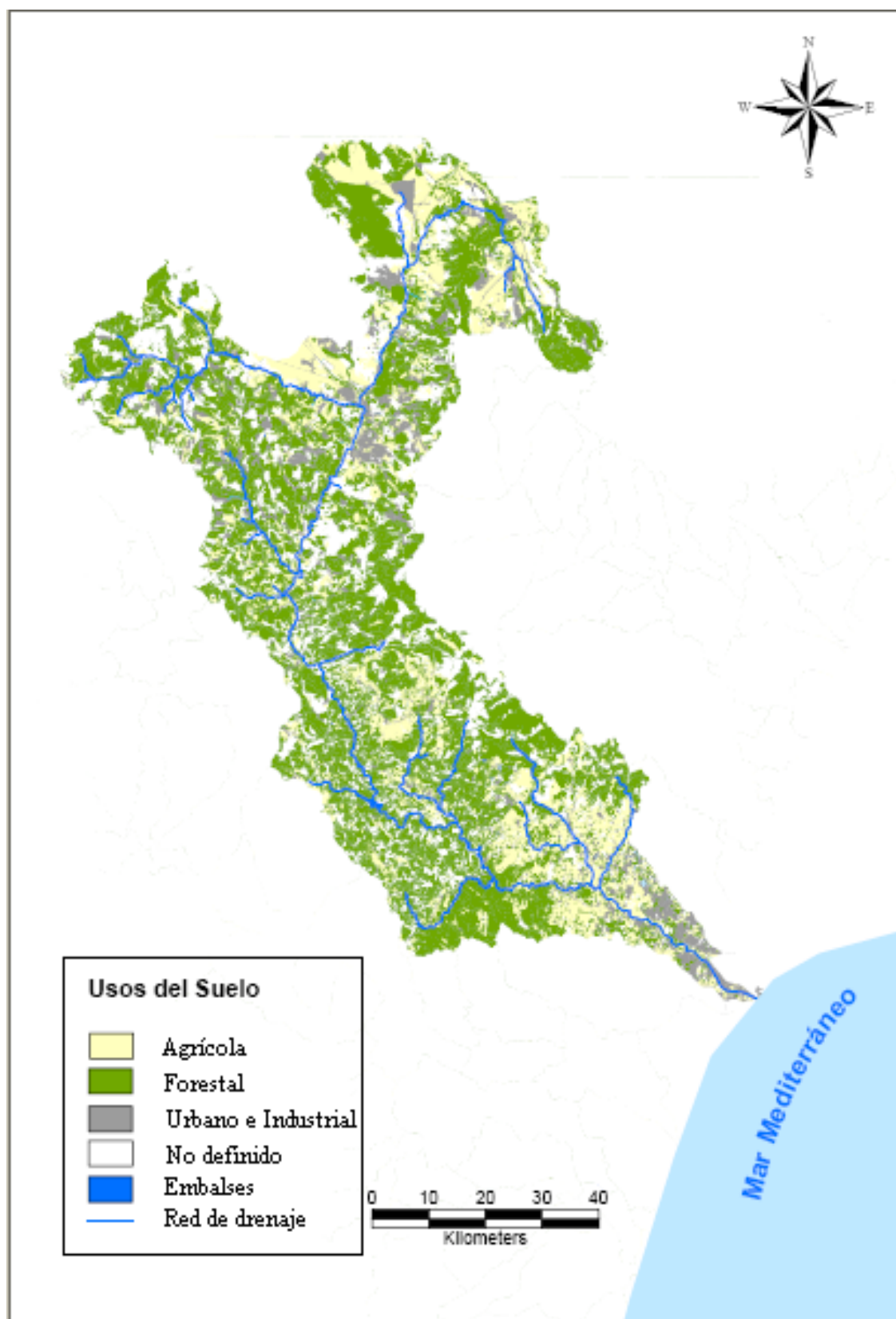


Figura 3.18. Usos del suelo en la cuenca del Turia (Fuente: Elaboración propia).

4. METODOLOGÍA

4.1. Muestreo de suelos

El muestreo de suelos se ha realizado en un total de 7 unidades de paisaje representativas de la cuenca del Turia, que incluyen el cauce del río y abarcan su recorrido desde la cabecera hasta la llanura aluvial. La definición de estas unidades se realizó atendiendo a criterios litológicos, red de drenaje, edafológicos, y de usos del suelo. Las características de cada unidad se presentan en el Anexo 1. Esta información ha sido extraída del banco de datos espaciales creado en la primera fase del proyecto, en el que se enmarca el presente trabajo.

El principal criterio para la selección de los puntos de muestreo de suelos dentro de cada una de estas unidades se basó en la localización de las posibles fuentes de contaminación (núcleos de población, EDARs, zonas industriales, etc.). Generalmente, se seleccionaron dos puntos de muestreo, uno antes de la EDAR y otro después de ésta, y siempre que fue posible una muestra se correspondió a uso agrícola y otra a uso forestal. La mayoría de los puntos de muestreo se localizaron en terrazas fluviales y/o en suelos de ribera. En la Tabla 4.1 se presenta la información de los puntos de muestreo, que fueron geo-referenciados. En la Figura 4.1 se presenta la distribución espacial de dichos puntos.

Las muestras de suelo se tomaron en los primeros 10 cm, dado que generalmente, la movilidad de los metales pesados a través del perfil es muy baja, y en el caso de fuentes de contaminación de origen antrópico, quedan acumulados en los primeros centímetros. Una vez recolectadas, las muestras se llevaron al laboratorio, se extendieron y se secaron al aire. Posteriormente, se sometieron a una molienda suave y se pasaron por un tamiz de 2 mm Ø luz de malla, para obtener la fracción de tierra fina. Cada muestra se almacenó en recipientes de polipropileno hasta su posterior análisis.

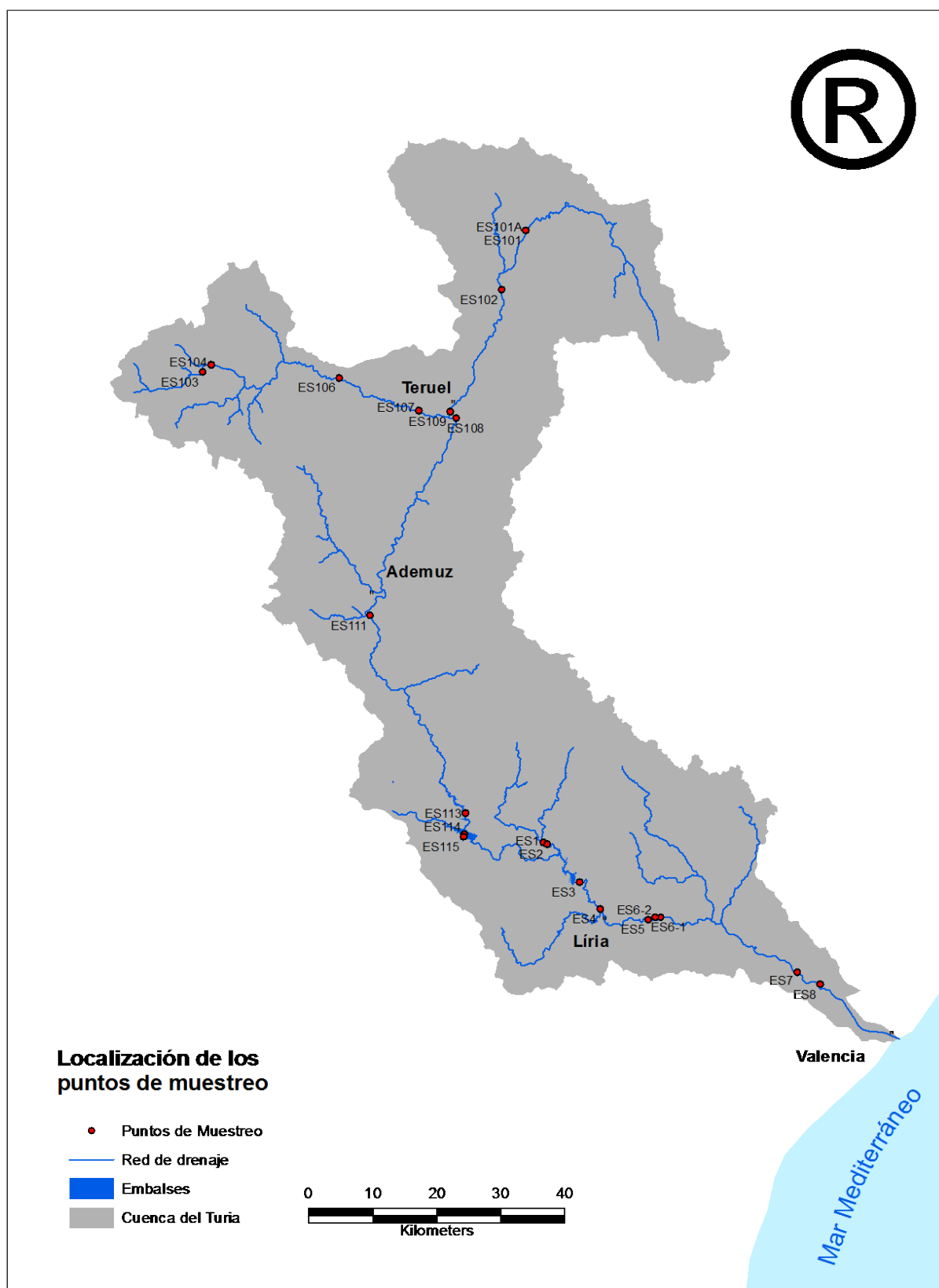


Figura 4.1. Localización de los puntos de muestreo (Fuente: Elaboración propia)

Tabla 4.1. Información sobre los puntos de muestreo de suelo.

Código ¹	Unidad de paisaje	Zona y/o población	Punto de muestreo	Muestra	Uso del suelo
45.05	Depresión Ibérica. Valle del Alfambra entre Teruel y Visiedo	Villalba Alta y Alfambra	Antes de población	101	Forestal
			Antes de población	101-A	Agrícola
			Después de EDAR	102	Agrícola
14.30	Sierra Ibérica Sierra de Albarracín	Tramacastilla	Antes de población	103	Agrícola
			Después de EDAR	104	Agrícola
		Gea de Albarracín	Antes de población	105	Agrícola
			Después de EDAR	106	Agrícola
45.07	Depresión Ibérica Valle y llanos del Guadalaviar entre Cella y Teruel	Arquillo de San Blas	Antes de la población	107	Agrícola
		Teruel	Río Alfambra en ciudad de Teruel	109	Agrícola
			Después de unión ríos Alfambra y Guadalaviar	108	Agrícola
45.13	Corredor Ibérico Surco de Ademúz	Ademúz	Antes de la población	112	Agrícola
			Después de EDAR	111	Agrícola
14.39	Sierra Ibérica Sierras de Chelva– a Serranía	Embalse de Benagéber	Ladera zona inicio embalse	113	Forestal
			Ladera zona media embalse	114	Forestal quemado
			Ladera zona salida embalse	115	Forestal
		Calles	Antes de población	1	Agrícola
			Después de EDAR	2	Agrícola

Tabla 4.1 Continuación.

Código	Unidad de paisaje	Zona y/o población	Punto de muestreo	Muestra	Uso del suelo
14.40	Sierra Ibérica Sierras del Negrete y de los Bosques	Chulilla	Antes de población	3	Forestal
			Después de EDAR Balneario	4	Forestal quemado
			Ladera Balneario	Chu-1	Forestal quemado
			Ladera Balneario	Chu-2	Forestal quemado
		Bugarra	Antes de población	5	Agrícola
			Después de EDAR	6-1	Forestal quemado
			Después de EDAR	6-2	Agrícola
64.10	Llanos y glaciares prelitorales	La Presa	Parque fluvial del Turia	7	Forestal
64.11	Regadíos del Turia		Después de EDAR	8	Agrícola

¹ Véase Anexo 1 para más información sobre la unidad de paisaje.

4.2. Técnicas y determinaciones analíticas de las propiedades y características del suelo

Las propiedades y características del suelo analizadas se han seleccionado en función de su relación con los procesos de movilidad y disponibilidad de metales pesados en los suelos de estudio. Estas son: la reacción del suelo, la conductividad eléctrica del extracto de saturación, los carbonatos, el contenido de materia orgánica, la capacidad de intercambio catiónico y las bases de cambio y el análisis granulométrico. Todos los análisis se realizaron según los métodos oficiales del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA, 1994). Cada procedimiento se realizó por duplicado y el dato final para cada muestra es la media de los valores obtenidos en las repeticiones.

4.2.1. Humedad gravimétrica

Siguiendo el criterio de los métodos oficiales del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA, 1994), todos los resultados deben expresar en peso seco, por ello, el primer análisis que se realizó fue el de la humedad gravimétrica. Este procedimiento consiste en colocar una muestra de suelo de 5 g en un pesasubstancias (previamente secado a estufa y tarado) e introducirla durante 24h en la estufa a 105°C. Tras este período se pesa el pesasubstancias con la muestra de suelo seca y se realizan los cálculos según la fórmula (1).

$$(1) \quad \% \text{ Humedad} = \frac{\text{Ph} - \text{Ps}}{\text{Ps} - \text{Pc}} * 100$$

Pc: Peso pesasubstancias + Peso muestra húmeda

Pm: peso de la muestra húmeda (5g)

Ph: Pc + Pm

Ps: Peso pesasubstancias + Peso muestra desecada a estufa

4.2.2. Reacción del suelo

El pH actual representa la acidez o alcalinidad de la disolución del suelo y se determina en agua. El pH potencial incluye además los protones adsorbidos en los coloides del suelo y se determina con KCl. El K⁺ reemplaza a los iones H⁺ adsorbidos, por tanto, para un mismo suelo el pH potencial será menor que el pH actual.

La determinación de la reacción del suelo se realizó a partir de la medida potenciométrica de la concentración de hidrogeniones en la pasta saturada, según el método oficial del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA, 1994). Se llenó un vaso de 50 ml con suelo hasta aproximadamente $\frac{3}{4}$ de su capacidad y se le fue agregando agua desionizada en pequeñas proporciones hasta que todo el suelo estuviera humedecido. Luego, se continuó añadiendo agua, gota a gota y agitando con la varilla, hasta conseguir que la superficie brille. Se continuó agregando agua hasta que un orificio hecho con la varilla en el centro de la pasta llegara a cerrarse lentamente. Transcurridos entre 30 – 60 minutos, se agitó la pasta con la varilla y se realizó la medida del pH en la pasta saturada.

Por otro lado, se determinó el pH en KCl. Para ello, se realizó la misma operación que antes, utilizando una disolución de KCl 1N en lugar de agua desionizada.

En ambos casos, la medida se realizó en un pH-metro modelo CRISON® GLP 22, calibrado previamente mediante las soluciones tampón Hamilton Duracal Buffer de 4.01, 7.00 y 9.21.

4.2.3. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica se determinó en el extracto de pasta saturada para caracterizar el nivel de salinidad en todas las muestras, según el método oficial del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA, 1994).

Se pesaron 250 g de suelo y se añadió agua desionizada removiendo con una espátula, hasta llegar al punto de saturación. Tras reposar durante 24 horas aproximadamente con el recipiente tapado, se procedió a la obtención del extracto de saturación mediante una bomba de succión. Una vez recogido el extracto, se midió la conductividad eléctrica (CEes) mediante un conductímetro modelo CRISON® MicroCM 2201 y se expresó en dS m^{-1} a 25 °C.

4.2.4. Materia Orgánica

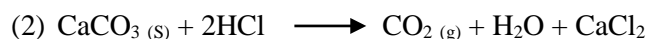
El contenido en materia orgánica se determinó mediante el procedimiento de oxidación por vía húmeda de Walkley y Black, siguiendo el método oficial del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA, 1994).

Este método consiste en la oxidación parcial de carbono orgánico oxidable, que se encuentra formando parte de la materia orgánica del suelo, con dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 1N y una valoración por retroceso con sulfato ferroso amónico (sal de Mohr) $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 0.5N. Cuando las muestras son desconocidas y no se sabe qué porcentajes de materia orgánica se obtendrán, se toman 0.5 g de suelo, lo cual supone un contenido normal de materia orgánica que oscila entre 6 y 11%. Por lo tanto, se pesaron 0.5 g de suelo tamizado que se colocaron en un matraz erlenmeyer de 500ml. Se añadieron 10 ml de dicromato potásico 1N agitando suavemente durante 20 segundos. A continuación, se añadieron 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), agitando suavemente durante 30 segundos. Tras 30 minutos de reposo, se añadieron 200 ml de agua desionizada y 10 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85%. Después de un período de enfriamiento, durante aproximadamente 2 horas hasta alcanzar la temperatura ambiente, se añadió 1 ml de difenilamina $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]$ en solución sulfúrica que actúa como indicador. A continuación se valoró con sulfato ferroso amónico hasta que la coloración de la solución viró de rojo burdeos a verde brillante pasando por tonos azul violáceos.

El dicromato potásico consumido en el proceso de oxidación es equivalente al carbono orgánico oxidable de la muestra. Para expresar los resultados en porcentaje de materia orgánica oxidable se multiplica por 1.72 (coeficiente de Waksman).

4.2.5. Carbonatos

La determinación de los carbonatos se efectuó en un dispositivo cerrado (calcímetro de Bernard) a temperatura y presión constantes, según el método oficial del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA, 1994). El procedimiento consiste en medir el volumen de CO_2 que se desprende al reaccionar los carbonatos con el ácido clorhídrico (HCl 1:1), según la reacción (2).



En suelos muy calizos, como los de la zona de estudio, se pesan por convenio 0.20 g de suelo pulverizado en mortero de ágata. Estos 0.20 g se introdujeron en un matraz erlenmeyer de 500 ml que disponía de un tapón de rosca con un compartimento, donde se depositaron unos ml de HCl (1:1) al 50%. Con la llave del calcímetro abierta para mantener en el interior del sistema la presión atmosférica, se ajustó la altura del depósito del calcímetro hasta enrasar la bureta del mismo a 0. Tras cerrar la llave, el ácido se vertió sobre el suelo, inclinando el erlenmeyer y agitando suavemente para favorecer el ataque. La rama móvil del calcímetro se hizo descender a la misma velocidad con la que descendía el volumen de agua salina en el tubo graduado del calcímetro, debido al volumen de CO₂ desprendido. La lectura se tomó cuando el nivel de agua salina del tubo se mantuvo estacionario, esta medida corresponde al volumen de CO₂ desprendido por la muestra. El blanco se realizó repitiendo los mismos pasos, pero pesando 0.20 g de carbonato cálcico (CaCO₃) en lugar de suelo. Los cálculos se realizaron siguiendo la fórmula (3).

$$(3) \quad \% \text{Caliza} = 100 * \frac{\text{ml de CO}_2 \text{ desprendido del suelo} * 0.20\text{g CaCO}_3}{\text{ml de CO}_2 \text{ desprendido del blanco} * \text{g suelo seco}}$$

4.2.6. Capacidad de Intercambio catiónico

Siguiendo el método oficial del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA, 1994), el procedimiento para determinar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) consiste en saturar el suelo de sodio mediante cuatro lavados sucesivos con una solución de acetato sódico 3-hidrato (CH₃COONa·3H₂O) 1N a pH 8.2. El exceso de sal se elimina con etanol (CH₃CH₂OH) al 96% y el sodio adsorbido se desplaza con acetato amónico (CH₃COONH₄) 1N, en cuya solución se determina el sodio por absorción atómica.

Se pesaron 4 g de suelo pulverizado con mortero ágata y se saturaron con sodio mediante lavados sucesivos con 30 ml de acetato sódico 1N a pH 8.2 en cada uno. Cada tubo se resuspendió con el agitador vibrador. Posteriormente, los tubos se colocaron en el agitador mecánico modelo IKA® HS 260 CONTROL, en posición horizontal, se agitaron durante 5 minutos, y se centrifugaron durante otros 5 minutos a 3500rpm en una centrífuga modelo HERMLE® Z400. El líquido sobrenadante se decantó y se desechó, repitiendo el proceso de extracción y decantación tres veces más. El exceso de sal se eliminó del suelo, añadiendo 30 ml de etanol a cada tubo mediante resuspensión, 5 minutos de agitación y 5 minutos de centrifugación, repitiendo el proceso un total de 3 veces. Al tercer lavado, se comprobó la que conductividad eléctrica del líquido sobrenadante fuese inferior a 40 µS cm⁻¹. En caso contrario se continuó lavando con etanol. El sodio adsorbido se desplazó añadiendo 30 ml de acetato amónico a cada tubo. Tras la resuspensión, agitación y centrifugación (siguiendo los mismo tiempos que antes), el líquido sobrenadante se decantó en un matraz de 100 ml sobre el que previamente se había colocado un papel de filtro ALBET® DP 5895 110. La extracción y decantación se realizaron un total de tres veces, hasta que finalmente los matraces se enrasaron con la solución de acetato amónico utilizada anteriormente. La solución final se guardó en tubos de propileno en el refrigerador a 4°C hasta su análisis. El sodio se determinó por espectroscopía de absorción atómica con atomización por llama (EAA- Llama) teniendo en cuenta los parámetros instrumentales que se describen en el apartado 4.5. La capacidad de intercambio catiónico se expresó en cmol_c kg⁻¹.

4.2.7. Bases de cambio

La preparación de los extractos para el análisis de los cationes de cambio (sodio, potasio, calcio y magnesio) se realizó según el método oficial del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA, 1994).

Se pesaron 4 g de suelo pulverizado en un tubo de centrífuga y se añadieron 30 ml de solución de amonio acetato 1N. Los tubos se resuspendieron con el agitador vibrador y se agitaron durante 5 minutos en el agitador mecánico horizontal modelo IKA® HS 260 CONTROL. A continuación, se centrifugaron a 3500 rpm durante 5 minutos en una centrífuga modelo HERMLE® Z400. El líquido sobrenadante se decantó en un matraz aforado de 100ml sobre el que previamente se había dispuesto un embudo con papel de filtro ALBET® DP 5895 110. La extracción y decantación se realizaron un total de tres veces y finalmente, se enrasó el matraz con la solución de amonio acetato 1N. El extracto obtenido se recogió en un frasco de polipropileno y se conservó en nevera a 4°C hasta su determinación por EAA-llama, cuyos parámetros instrumentales se muestran en el apartado 4.5.

4.2.8. Análisis granulométrico

Mediante el análisis granulométrico se determina la proporción de las distintas partículas minerales con un diámetro inferior a 2 mm presentes en el suelo, teniendo en cuenta la clasificación realizada por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA). Las fracciones consideradas son arena (2mm a 50µm Ø), limo (50µm a 2µm Ø) y arcilla (inferior a 2µm Ø). Los métodos de determinación de la textura de los suelos requieren que las partículas estén dispersadas en una solución acuosa, para ello se utiliza como reactivo el polifosfato de sodio (NaPO_3)₆. En muchos casos, una cantidad considerable de materia orgánica presente en la muestra de suelo puede resistir la dispersión de los agregados, por lo que previamente la muestra se trata con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% para eliminarla.

La determinación se realizó según el método del densímetro de Bouyoucus, llevando a cabo un pretratamiento con agua oxigenada en un baño de arena caliente RAYPA® HOT PLATE PL, durante un día y medio aproximadamente, controlando que la temperatura no sobrepasase los 70°C. Tras la eliminación de la materia orgánica, la muestra se traspasó a un vaso de batidora al cual se añadieron 50 ml de polifosfato de sodio y se batió con la batidora modelo LOMI® durante 5 minutos. Tras 1 minuto de reposo, el contenido se dispuso en una probeta y se enrasó hasta 1 litro con agua desionizada. A continuación se introdujo un émbolo de latón y se agitó durante 1 minuto. Tras introducir el densímetro de Bouyoucus, las lecturas se tomaron a los 30'', 60'', 3', 10', 30', 1h, 2h y 24h. Se preparó una probeta como blanco con los mismos reactivos, pero sin muestra de suelo, en la que se introdujo otro densímetro de Bouyoucus y un termómetro, donde se tomaron las lecturas de ambos en los mismos tiempos que las probetas con muestras de suelo. Las distintas fracciones se separaron por sedimentación discontinua siguiendo la ecuación de Stokes.

Los resultados se expresaron en porcentajes para cada una de las fracciones y según el triángulo de textura del Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA), se determinó la clase textural para cada una de las muestras.

4.3. Análisis del contenido total de metales pesados en suelos

El contenido total de metales pesados en el suelo se analizó mediante digestión por vía húmeda en sistema cerrado (horno microondas), siguiendo el método 3051A propuesto por la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (US EPA, 1998), con la particularidad de que la proporción de HCl + HNO₃ utilizada en lugar de ser 1:3 como propone el método, es de 3:1 (agua regia) según la ISO 12914 (2012).

Para la digestión de las muestras de suelo en horno microondas se pesaron 0.5 g de suelo pulverizado con mortero ágata (con una precisión de ± 0.001 g) en vasos de tetrafluorometoxilo (TFM) VESSEL®. A cada uno de los vasos se le añadieron 3 ml de HNO₃ y 9 ml de HCl y se cerraron correctamente. Los vasos se colocaron en el interior del horno microondas modelo MILLESTONE® Ethos D PLUS, en un rotor HPR 1000/10M con capacidad para 10 vasos, introduciendo la sonda de temperatura en el vaso control. Por cada tanda, se preparó un blanco, ocho muestras y la repetición de una de las muestras, para un mayor control de los resultados. El blanco de método sirve para evaluar los posibles problemas de contaminación durante el proceso de digestión de las muestras. Los blancos de método contienen los reactivos utilizados y no incluyen la muestra de suelo, si bien se ven sometidos al proceso de digestión completo. Todos los blancos de método dieron por debajo del límite de detección instrumental, indicando de este modo un adecuado proceso de digestión y una contaminación nula entre muestras.

El programa de digestión consta de dos pasos: el primero, corresponde a la fase de calentamiento, en la que el interior de los vasos debe alcanzar la temperatura fijada en el tiempo previsto a una potencia dada, que fueron de: 200 °C, 10 minutos, 750 W respectivamente. Esto se controla mediante la sonda de temperatura en el interior del vaso control y nos referimos a ello como ‘comprobación de la rampa de temperatura’, cuyos resultados correspondientes a las ocho primeras muestras de suelo se expresan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. *Comprobación de la rampa de temperatura.*

Tiempo (cuenta atrás)	Temperatura (°C)
10'	23
8'	103
6'	142
4'	171
2'	192
0'	200
Inicio paso 2	200

En el segundo paso, la temperatura fijada se ha de mantener durante el tiempo previsto a una potencia dada, que fueron de 200 °C, 15 min, 650 W respectivamente. A continuación, tiene lugar el período de enfriamiento, donde el horno microondas acciona el programa de ventilación que dura aproximadamente 60 minutos. Posteriormente, la muestra digerida se transfirió a un tubo de centrífuga y se centrifugó durante 5 minutos a 3500 rpm en una centrífuga HERAEUS® Megafuge 1.0. Finalmente, el sobrenadante se trasvasó a un matraz de 25 ml y se enrasó con agua desionizada.

La solución resultante se conservó en frascos de polietileno a una temperatura $\leq 4^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, el contenido en metales pesados se determinó por Espectrometría de Absorción Atómica de llama (EAA- llama). Las condiciones instrumentales se presentan en el epígrafe del apartado 4.5. Los resultados se expresaron en mg kg^{-1} de suelo seco.

Reactivos y limpieza del material

Los ácidos utilizados en la fase de análisis fueron de calidad analítica reconocida (PANREAC): HNO_3 al 65% (v/v) y HCl al 37% (v/v). Por otro lado, para la limpieza del material se utilizó agua desionizada ($\text{CE} < 0.2 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C) generada por el sistema Milli-Q® (Millipore, MA, USA).

El material utilizado para las digestiones se mantuvo en una solución acuosa de HNO_3 al 20% durante un mínimo de 16 horas. Al día siguiente, se pasó por cuatro baños de agua desionizada, permaneciendo un mínimo de 30 minutos en cada baño y procurando no sobrepasar los $2 \mu\text{S cm}^{-1}$ en el último baño. Posteriormente, se secaron al aire sobre papel de filtro antes de su utilización.

4.4. Análisis del contenido extraíble de metales pesados en suelos

El análisis del contenido extraíble de metales pesados se realizó mediante el método de extracción simple con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0.05M a pH 7. Este método se basa en la suposición que los iones asociados a algunos componentes del suelo pueden ser desplazados de los puntos de adsorción por la presencia de iones competitivos en la solución extractante (Kennedy *et al.*, 1997). En las extracciones simples se pueden utilizar diferentes tipos de extractantes, sin embargo, se ha comprobado que EDTA es el extractante que mejor correlaciona la fracción extraíble de un metal en el suelo con la cantidad que las plantas pueden adsorber de un suelo en condiciones normales (Hooda *et al.*, 1997; Sahuquillo *et al.*, 2003). De hecho, diferentes estudios con trazadores isotópicos muestran que el EDTA y las plantas son capaces de extraer la misma cantidad para algunos metales como por ejemplo, el Zn (Tiller, 1992).

Para la determinación del contenido extraíble de metales pesados en las muestras de suelo, se pesaron 3.5 ± 0.03 g de suelo pulverizado con mortero de ágata en tubos de centrifuga y se añadieron 30 ml de solución EDTA 0.05M a pH 7, preparado según el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de Reino Unido (MAFF, 1986). Los tubos se agitaron en el agitador mecánico horizontal modelo IKA® HS 260 CONTROL durante 90 minutos a 180 rpm. A continuación se centrifugaron en una centrifuga HERMLE® Z 400 durante 10 minutos a 3500 rpm. Se prepararon dos blancos de método. El sobrenadante se transfirió a tubos de plástico de 50 ml, filtrando la solución mediante filtros ALBET® DP 5895 110. Los extractos se almacenaron en nevera a 4°C hasta la determinación del contenido en metales pesados por EAA-llama.

4.5. Determinación por espectrofotometría de absorción atómica a llama (EAA-llama)

Los elementos de interés presentes en los extractos obtenidos durante la fase de análisis correspondientes a la capacidad de intercambio catiónico, las bases de cambio y el contenido en metales de las muestras de suelo, se cuantificaron mediante espectrofotometría de absorción atómica por atomización a llama (EAA- llama), mediante un espectrofotómetro modelo VARIAN® SpectrAA 220FS. El espectrofotómetro está equipado con diferentes lámparas de cátodo hueco, que

generan luz a la longitud de onda característica para cada elemento, y un automuestreador, que permite inyectar las muestras de forma automatizada mediante el sistema informático SpectrAA 220 versión 2.0 FS.

La muestra se introduce automáticamente en el atomizador, que está compuesto por el nebulizador, encargado de convertir la muestra en un fino aerosol y, por el quemador (llama), que proporciona la energía suficiente para evaporar el solvente y descomponerlo en átomos libres en estado fundamental. La mezcla de gases utilizada para producir la llama se compone de un gas combustible (acetileno) y uno oxidante (aire) capaz de producir una llama con una temperatura de 2300 °C. La proporción aire:acetileno se mantuvo para todos los metales excepto para el Cr, en el cual se enriqueció la proporción de acetileno con el objetivo de obtener una mayor sensibilidad (Tabla 10). La fuente de luz radiante (lámpara de cátodo hueco multielemental) emite en el espectro atómico de los elementos que se quiere analizar y el sistema óptico del equipo dirige esta luz hacia el monocromador, atravesando primero la población de átomos libres. El monocromador actúa como un filtro que selecciona una región específica del espectro emitido por la lámpara conocida como longitud de onda de resonancia, que es la longitud de onda correspondiente a la transición desde el estado fundamental hasta el primer estado excitado y, es específica de cada elemento. Finalmente, el detector mide la luz absorbida por los átomos y el sistema convierte esta respuesta en medidas analíticas útiles basándose en la ley de Lambert – Beer (4), que relaciona la absorbancia con la concentración. Se empleó una lámpara de deuterio para realizar la corrección de fondo en los casos requeridos.

$$(4) \text{ Absorbancia} = a * b * c$$

a: coeficiente de absorbancia
b: longitud del camino óptico
c: concentración

Cada elemento presenta un rango de trabajo que se determinó a partir de las curvas de calibrado y siguiendo la norma UNE 77309 (AENOR, 2001). Todas las curvas de calibrado presentaron un coeficiente de correlación igual o superior a 0.9997. Para la determinación de las curvas de calibrado, se partió de una solución estándar de 1000 mg l⁻¹ de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, respectivamente, y se prepararon diferentes patrones abarcando un rango de concentración adecuado para cada metal. Para la determinación de los contenidos de metales pesados en las diferentes soluciones obtenidas se ha utilizado la denominada “concentración característica” (CC) como límite de detección del instrumento, que representa un criterio teórico basado en la sensibilidad de cada metal. La CC se define como aquella concentración del elemento que presenta 0.0044 unidades de absorbancia, es decir, un 1% de la absorción (Varian, 1997).

En la Tabla 4.3 se presentan los parámetros instrumentales utilizados en EAA-llama para la determinación de los metales pesados, la CIC y las bases de cambio: sodio (Na⁺), magnesio (Mg⁺²) y potasio (K⁺). Dado que los suelos analizados son de naturaleza calcárea, el contenido en Ca⁺² se obtiene mediante la diferencia entre la CIC y el sumatorio de Na⁺, K⁺ y Mg⁺².

Tabla 4.3. *Parámetros instrumentales considerados para la determinación de metales pesados, CIC y bases de cambio (Na^+ , K^+ y Mg^{+2}) por EAA-llama.*

Metal	λ (nm)	Anchura de banda espectral (nm)	Aire:Acetileno (l min ⁻¹)	Corrección de Fondo	Rango de Trabajo (mg l ⁻¹)
Cd	228.8	0.5	13.5:2	si	0.03-1
Cr	357.9	0.2	13.5:3	no	0.07-3
Cu	324.8	0.5	13.5:2	no	0.04-4
Co	240.7	0.2	13.5:2	si	0.15-3
K	766.5	1.0	13.5:2	no	0.4-2
Mg	285.2	0.5	13.5:2	no	0.2-1
Na	589.0	0.5	13.5:2	no	0.2-1
^a Na (CIC)	589.0	0.5	13.5:2	no	1-25
Ni	232.0	0.2	13.5:2	si	0.10-3
Pb	217.0	1.0	13.5:2	si	0.20-5
Zn	213.9	1.0	13.5:2	si	0.02-0.8

^a La posición de la llama se alinea con el haz de luz, de modo que el camino óptico y la sensibilidad se incrementan, excepto en el caso del sodio para la lectura de la CIC, donde la llama se coloca perpendicular al haz de luz con el objetivo de aumentar el rango de trabajo.

El rango de trabajo puede ser ampliado utilizando una bomba peristáltica que diluye la muestra automáticamente antes de introducirla en el equipo con el fin de conseguir que la concentración de la muestra se sitúe dentro del rango de trabajo de ese elemento. Posteriormente, el sistema informático acoplado al espectrofotómetro aplica el factor de dilución que ha utilizado para introducir la muestra y da como resultado la concentración final. El valor inferior del rango de trabajo corresponde con el límite de cuantificación que se ha considerado. Estos parámetros instrumentales se han mantenido para la determinación del contenido total y extraíble de metales pesados.

4.6. Análisis estadístico de los datos

En este apartado se describen los principales métodos estadísticos para el tratamiento de los datos. Todos ellos fueron aplicados mediante el programa estadístico SPSS® (versión 15.0).

4.6.1. Estadística descriptiva

La estadística descriptiva se utiliza para representar las variables analizadas mediante los denominados “descriptores estadísticos”, que explican la tendencia central que tiene una población de datos y la dispersión de los resultados.

La media aritmética y la mediana se han utilizado como descriptores de la tendencia central. La media aritmética resulta un parámetro descriptivo apropiado cuando la población de datos sigue una distribución normal y no presenta valores discordantes (Valcárcel y Ríos, 1992). En ocasiones, este parámetro puede ser poco robusto, y por tanto, puede verse influenciado por la presencia de determinados resultados individuales, por ello, cuando la población de datos no se ajusta a la normalidad o presenta valores discordantes, es conveniente utilizar como descriptor poblacional la mediana (Holmgren et al., 1993; Parkin y Robinson, 1993; Dudka et al., 1996).

Además de estos dos parámetros, también se ha incluido el valor mínimo y el valor máximo con el fin de conocer el intervalo de variación.

Los parámetros estadísticos utilizados para analizar la dispersión de los resultados han sido la desviación típica y el error típico. La desviación típica estima la dispersión de los resultados alrededor de su valor medio y el error típico proporciona un índice de variabilidad para muestras aleatorias repetidas (Morales, 2008).

4.6.2. Estudio de los valores discordantes: diagramas de caja

En el presente trabajo se han utilizado los diagramas de caja para la identificación y caracterización de los valores discordantes. Los ‘valores atípicos’, identificados por un círculo (o), representan valores que superan de 1.5 hasta 3 veces el percentil 75 (p75) o tercer cuartil; mientras que los denominados ‘valores extremos’ están identificados por un asterisco (*) y representan valores que superan 3 veces o más el percentil 75 o tercer cuartil. Tanto los valores extremos como los valores atípicos son considerados valores discordantes. En la Figura 4.2 se muestra un ejemplo de diagrama de caja. Análogamente, los valores discordantes también pueden aparecer por debajo del percentil 25 (p25) o primer cuartil.

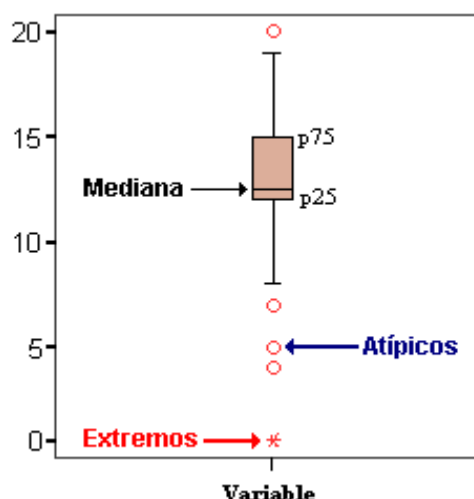


Figura 4.2. Identificación de valores discordantes en el diagrama de caja
(Fuente: Elaboración propia).

4.6.3. Estudio de la distribución de las poblaciones

El estudio de la distribución de las poblaciones se ha realizado mediante el test de Shapiro-Wilkinson, dado que el número de muestras es inferior a 50. Un valor de significación bajo (<0.05) indica que la distribución de los datos difiere significativamente de la normalidad.

Cuando una población no sigue una distribución normal, se realiza una transformación de la variable aplicando el logaritmo (log) o el logaritmo neperiano más uno ($\ln+1$) entre otras, con el objetivo de que la variable se ajuste mejor a este tipo de distribución. En el presente trabajo, ninguna de estas dos funciones consiguió que todas las variables se ajustaran a la normal. Por ello, en estos casos se ha trabajado con los datos no transformados aplicando el análisis estadístico más adecuado, como se especifica más adelante.

4.6.4. Pruebas de significación

Las pruebas de significación son contrastes de hipótesis utilizados para comparar dos o más poblaciones y determinar si existen diferencias significativas entre ellas. Para ello, se realizó la prueba ANOVA de un factor, la cual compara las medias de dos o más poblaciones. En este caso, se utilizó para comparar tres poblaciones (agrícola, forestal y forestal quemado) con el objetivo de saber si existen diferencias significativas en función del uso del suelo para las variables de interés. Esta prueba exige que todas las variables presenten una varianza homogénea y una distribución normal. Para comprobar la homogeneidad de la varianza, se realizó la prueba de Levene basándose en la mediana, ya que ésta constituye un estadístico más robusto cuando existen valores discordantes. Un nivel bajo de significación (<0.05) indica que las variables no presentan una varianza homogénea.

Por otro lado, cuando se trabaja con más de dos poblaciones de datos, la prueba ANOVA de un factor únicamente permite saber si existen diferencias entre los distintos grupos, pero no revela entre qué grupos. Para saberlo, se aplican una serie de tests de contraste que se seleccionan en función del tamaño muestral de los diferentes grupos que se comparan y de la homogeneidad de la varianza, según se presenta en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Tests de contraste para la prueba ANOVA de un factor.

	Tamaños Muestrales Iguales ($N_1=N_2=N_3$)	Tamaños Muestrales Diferentes ($N_1 \neq N_2 \neq N_3$)
Varianza homogénea	Tukey	Hochberg
Varianza no homogénea	Games-Howell	Games-Howell

Dado que los tamaños muestrales de cada grupo son diferentes, se aplicó el test de Hochberg a aquellas variables que presentaron una varianza homogénea y una distribución normal.

En este trabajo, la prueba ANOVA de un factor se ha utilizado para saber si existen diferencias entre las propiedades del suelo en función del uso y si existen diferencias entre la concentración de metales pesados (tanto extraíbles como totales) atendiendo al mismo criterio. Un nivel de significación <0.05 indica la existencia de diferencias significativas entre los diferentes usos del suelo. En aquellas variables, que aun siendo log-transformadas, no se ajustaron a la normalidad, se aplicaron los tests no paramétricos.

4.6.5. Test no paramétricos

Los test no paramétricos permiten comparar dos o más poblaciones y determinar si existen diferencias significativas entre ellas. Se aplican cuando las variables presentan una varianza homogénea y una distribución no normal.

Estos test se han utilizado para saber si existen diferencias entre las propiedades del suelo en función del uso y si existen diferencias entre la concentración de metales pesados (tanto extraíbles como totales) atendiendo al mismo criterio.

a) Prueba U de Mann -Whitney

La prueba U de Mann-Whitney se utiliza para contrastar si dos muestras o grupos independientes de diferente tamaño muestral proceden de poblaciones con idénticas distribuciones.

Un nivel de significación <0.05 indica que las muestras provienen de poblaciones que difieren sólo en la localización (media o mediana) y que por tanto, existen diferencias entre los dos grupos que se contrastan.

b) Prueba H de Kruskal-Wallis

La prueba H de Kruskal-Wallis, una extensión de la prueba U de Mann-Whitney, es el análogo no paramétrico del análisis de varianza de un factor y permite determinar si varias muestras independientes proceden de poblaciones con idénticas distribuciones (Quinn y Keough, 2002).

Un nivel de significación <0.05 indica que las muestras provienen de poblaciones que difieren sólo en la localización (media o mediana) y que por tanto, existen diferencias entre los diferentes usos. Para saber entre qué muestras independientes (en nuestro caso, usos del suelo) existen diferencias, es necesario aplicar la prueba U de Mann-Whitney.

4.6.6. Análisis de correlación

Los análisis de correlación permiten identificar si existe o no una relación lineal entre dos variables, a través del coeficiente de correlación. Los requisitos previos para llevar a cabo análisis de correlación son tres (Townend, 2012): muestreo aleatorio, medidas independientes y distribución normal de las variables enfrentadas.

Dado que los estudios de correlación se ven afectados por el tipo de distribución que siguen las poblaciones enfrentadas se utilizan dos tipos de coeficientes de correlación: el coeficiente de Pearson (r), cuando las dos variables enfrentadas siguen una distribución normal, y el coeficiente de Spearman (ρ), cuando al menos una de las variables no se ajusta a la normalidad.

Los coeficientes de correlación toman valores entre -1 y $+1$. Los valores próximos a cero indican que la relación lineal entre las variables es débil, mientras que valores próximos a la unidad indican una relación lineal fuerte. Si el signo es negativo, significa que las variables presentan una relación inversa, y si el signo es positivo, significa que las variables presentan una relación directa. Por otro lado, los coeficientes de correlación pueden ser significativos a distintos niveles (<0.05 o <0.01), según el nivel de confianza exigido (95% o 99%, respectivamente).

4.7. Elaboración de la cartografía

Todos los mapas se han elaborado mediante el programa informático ArcGIS versión 10.0 a partir de los datos cartográficos de la Confederación Hidrográfica del Júcar. El mapa de usos del suelo se ha realizado a partir de la información proporcionada por el Sistema de Información sobre Ocupación del Suelo de España (SIOSE, 2005) disponible en el Centro Nacional de Información Geográfica (CNIG).

A partir de esta información, se ha incorporado la georreferenciación de los puntos de muestreo y se han elaborado las representaciones propias para el contenido (extraíble y total), movilidad y disponibilidad de los metales pesados estudiados.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Propiedades y características de los suelos

En este apartado se presentan los principales resultados obtenidos de las variables edáficas analizadas. En primer lugar, se ha analizado si existen diferencias significativas entre las poblaciones de muestras correspondientes a los diferentes usos de suelo. Como se observa en la Tabla 5.1, para la mayoría de parámetros edáficos estudiados, no existen diferencias significativas debido a los usos del suelo.

Tabla 5.1. Valores medios de las principales propiedades y características edáficas en función de los diferentes usos.

	Usos del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
pH _{H2O} ^a	7.59a	7.73a	7.79a
MO (%) ^b	2.73a	6.79b	4.99ab
CE (dS m ⁻¹) ^b	2.03a	1.42a	2.10a
Carbonatos (%) ^a	29.96a	24.55a	23.72a
Arena (%) ^{a, c}	34.22a	40.21a	46.04a
Limo (%) ^{a, c}	29.22a	26.77a	24.82a
Arcilla (%) ^{a, c}	36.56a	32.52a	24.14a
CIC (cmol _c kg ⁻¹) ^{b, c}	19.05a	22.08a	19.86a
Na ⁺ (cmol _c kg ⁻¹) ^b	0.12a	0.13a	0.07a
K ⁺ (cmol _c kg ⁻¹) ^a	0.83a	0.62a	1.14a
Mg ²⁺ (cmol _c kg ⁻¹) ^a	1.29ab	1.02a	2.02b
Ca ²⁺ (cmol _c kg ⁻¹) ^{a, c}	16.81a	20.31a	16.63a

^a Diferentes letras en una fila indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los usos del suelo según el test de Hochberg ($p < 0.05$)

^b Diferentes letras en una fila indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los usos del suelo mediante el test no paramétrico de Kruskal-Wallis

^c La variable ha sido transformada mediante log para cumplir el requisito de la normalidad

En los siguientes sub-apartados, se presentan los resultados más relevantes atendiendo al criterio de 'usos del suelo' que, como se ha mencionado anteriormente en el apartado de metodología, se refieren principalmente a los usos agrícola y forestal.

5.1.1. Reacción del suelo

En suelos agrícolas, los valores de pH medidos en la pasta saturada oscilan entre 7.24 y 7.91, siendo la media de 7.59, por lo tanto, son suelos alcalinos (Tabla 5.2). En el caso de suelos forestales, el pH oscila entre 7.59 y 7.89, y la media es de 7.73, por lo que son ligeramente más básicos que los anteriores. Los suelos forestales quemados presentan valores de pH ligeramente superiores a los forestales, con un valor mínimo de 7.64, un máximo de 7.93 y una media de 7.79. Este ligero incremento del pH puede ser debido a la incorporación de cenizas al suelo, compuestas principalmente por óxidos e hidróxidos de cationes básicos, especialmente de calcio, magnesio y potasio, las cuales suelen presentar un pH muy alcalino (Giovannini et al., 1990; Etiegni y Campbell, 1991; Khanna et al., 1994). Por otro lado, la desnaturalización de los ácidos orgánicos como consecuencia de las temperaturas alcanzadas durante el incendio también contribuye a un aumento del pH (Certini, 2005).

Estos resultados concuerdan con los observados por otros autores para suelos carbonatados, donde el efecto alcalinizador de las cenizas produce ligeros o nulos aumentos de pH en el suelo. En suelos calcáreos mediterráneos, el tampón $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_3\text{Ca}$ confiere gran estabilidad al suelo frente a perturbaciones externas, por ello, el incremento del pH es bajo, a pesar de la alta alcalinidad de las cenizas (Certini, 2005). Por otro lado, como valor discordante destaca la muestra ES-4 por presentar un pH más bajo que el resto de datos (Figura 5.1). En los tres casos, la dispersión de los datos es baja, puesto que presentan una desviación típica cercana a cero y la distribución es normal.

En todos los usos, los valores de pH en KCl obtenidos dan un pH alcalino entorno a 7.30, por lo que ante un cambio de condiciones la liberación de los H^+ adsorbidos en los coloides no supondría una acidificación de estos suelos. En adelante, esta variable no se tendrá en cuenta, puesto que no presenta una diferencia significativa respecto al $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, que resulta más útil para explicar las relaciones con otras variables.

Tabla 5.2. Estadísticos descriptivos del pH en la pasta saturada ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) y pH en KCl medidos en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.

pH H_2O	Uso del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
N	14	5	5
Media	7.59	7.73	7.79
Error típico	0.05	0.06	0.05
Mediana	7.57	7.74	7.79
Desviación típica	0.17	0.13	0.11
Mínimo	7.24	7.59	7.64
Máximo	7.91	7.89	7.93
Distribución ^a	Normal	Normal	Normal

pH KCl			
N	14	5	5
Media	7.15	7.23	7.44
Error típico	0.04	0.05	0.10
Mediana	7.16	7.25	7.37
Desviación típica	0.14	0.11	0.22
Mínimo	6.90	7.08	7.17
Máximo	7.37	7.34	7.72
Distribución ^a	Normal	Normal	Normal

^a Test de Shapiro-Wilk

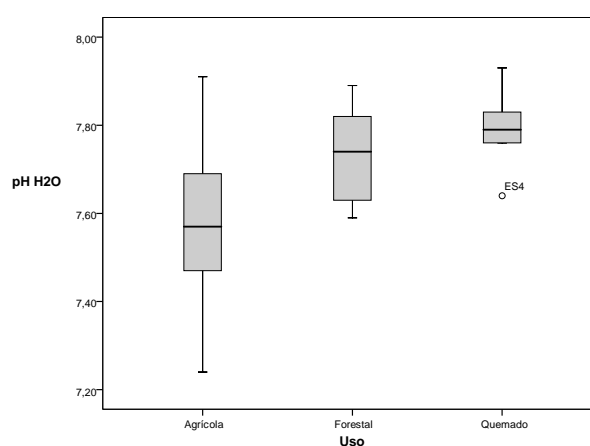


Figura 5.1. Diagrama de caja del pH medido en la pasta saturada.

5.1.2. Conductividad Eléctrica (CE)

Los suelos agrícolas presentan un valor mínimo de 0.88 y un valor máximo de 5.71, con una media de 2.03 dS m⁻¹ a 25°C (Tabla 5.3). En general, son suelos no salinos, a excepción de las muestras ES-5, ES6-2 y ES-101A, que constituyen valores extremos, los cuales superan en más de 3 veces el percentil 75 (Figura 5.2). En estos casos, la CE oscila entre 4 y 8 dS m⁻¹ a 25°C, por lo que siguiendo la clasificación de Schoefield (1942) se consideran suelos medianamente salinos. El uso de aguas de riego de mala calidad puede incrementar los valores de CE en los suelos agrícolas (Sánchez et al., 2002). La distribución de esta variable no se ajusta a la normal.

Los suelos forestales tienen una conductividad eléctrica media de 1.42 dS m⁻¹ a 25°C, a excepción de la muestra ES-101 que es ligeramente salina. El resto de muestras no presenta problemas de salinidad. La dispersión de los datos es menor que en el caso anterior y las pruebas de normalidad revelan una distribución no normal.

En suelos forestales quemados los valores de CE oscilan entre 1.18 y 2.88 dS m⁻¹ a 25°C, por lo tanto algunas muestras están en el límite entre los suelos ligeramente salinos y los no salinos. La dispersión de los datos es pequeña y, en este caso, la curva de distribución sí se ajusta a la

normal. La mineralización de la materia orgánica inducida por el fuego conduce a la liberación de iones inorgánicos, que provocan un incremento de la conductividad eléctrica en los suelos (Certini, 2005).

Tabla 5.3. Estadísticos descriptivos de la conductividad eléctrica medida en $dS\ m^{-1}$ en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.

CE	Uso del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
N	14	5	5
Media	2.03	1.42	2.10
Error típico	0.44	0.36	0.35
Mediana	1.43	1.22	2.31
Desviación típica	1.66	0.81	0.77
Mínimo	0.88	0.88	1.18
Máximo	5.71	2.84	2.88
Distribución ^a	No Normal	No Normal	Normal

^a Test de Shapiro-Wilk

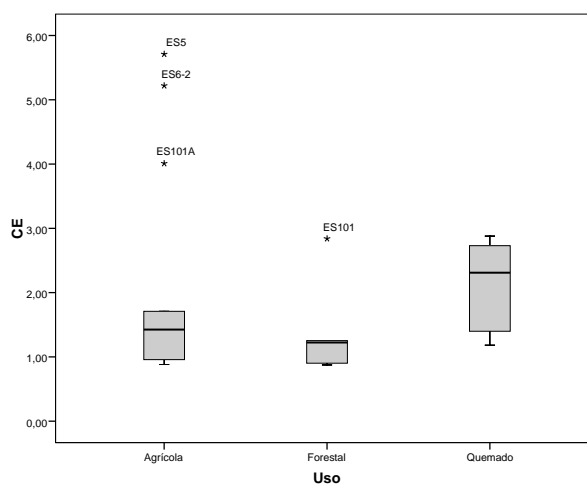


Figura 5.2. Diagrama de caja de la conductividad eléctrica ($dS\ m^{-1}$).

5.1.3. Carbonatos

Los suelos agrícolas estudiados presentan un alto contenido en carbonatos con un mínimo del 16.25% y un máximo de 40.33%, cuya media es de 29.96%. Los suelos forestales presentan un contenido en carbonatos ligeramente inferior a los suelos agrícolas, los valores oscilan entre 7.49% y 39.38%, siendo la media de 24.55 %. Los suelos forestales quemados presentan un alto contenido en carbonatos, con un mínimo de 3.68% y un máximo de 33.55%, cuya media es de 23.72%. En la Figura 5.3 se presenta el diagrama de caja obtenido para el contenido de carbonatos en los tres usos, donde destaca la muestra ES-114 de los suelos forestales quemados por su bajo porcentaje en carbonatos.

Como se observa en la Tabla 5.4, en general, los suelos de la cuenca del río Turia presentan un contenido en carbonatos alto, sobretodo los agrícolas, y una elevada dispersión. En todos los casos la distribución es normal.

Tabla 5.4. Estadísticos descriptivos del contenido en carbonatos expresado en porcentaje en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.

Carbonatos	Uso del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
N	14	5	5
Media	29.96	24.55	23.72
Error típico	1.85	5.39	5.21
Mediana	29.13	23.46	26.93
Desviación típica	6.91	12.04	11.66
Mínimo	16.25	7.49	3.68
Máximo	40.33	39.38	33.55
Distribución ^a	Normal	Normal	Normal

^a Test de Shapiro-Wilk

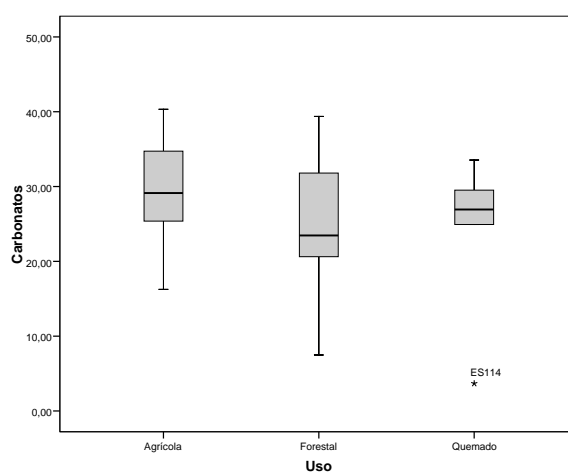


Figura 5.3. Diagrama de caja de los carbonatos (%).

5.1.4. Materia orgánica

Según Giménez y Bratos (1985), los suelos con un contenido en arcillas superior al 30%, como es el caso de los suelos agrícolas estudiados, los porcentajes entre 2 y 3 de materia orgánica se consideran bajos. La dispersión de los datos es baja en suelos agrícolas y forestales quemados. Los suelos forestales presentan valores que oscilan entre 3.25% y 11.15%, siendo la media de 6.79%, con lo que el contenido en materia orgánica en general, es muy alto. En el caso de los suelos forestales quemados, los menores porcentajes obtenidos se deben a la posible pérdida de materia orgánica por combustión y volatilización durante el incendio (Certini, 2005). Aún así el contenido sigue siendo elevado con una media de 4.99%, respecto a los suelos agrícolas (Tabla

5.5). En la Figura 5.4 se presenta el diagrama de caja obtenido para el contenido en materia orgánica en los tres usos.

Tabla 5.5. Estadísticos descriptivos del contenido en materia orgánica expresado en porcentaje en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.

Materia Orgánica	Uso del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
N	14	5	5
Media	2.73	6.79	4.99
Error típico	0.23	1.38	0.57
Mediana	2.69	5.95	5.31
Desviación típica	0.87	3.09	1.27
Mínimo	1.41	3.25	3.13
Máximo	3.95	11.15	6.39
Distribución ^a	Normal	Normal	Normal

^a Test de Shapiro-Wilk

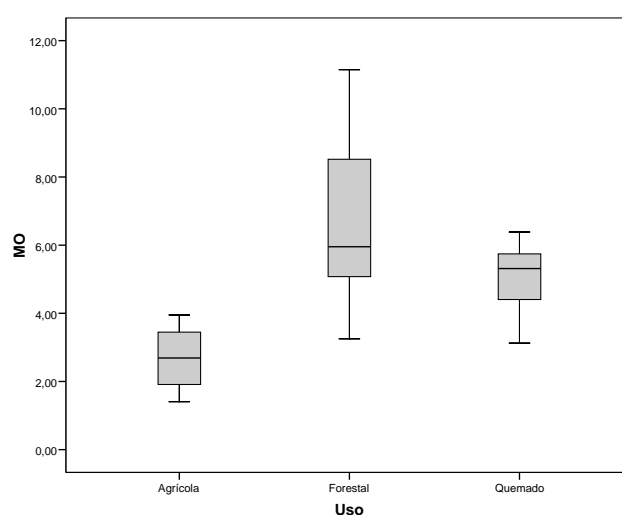


Figura 5.4. Diagrama de caja de la materia orgánica (%).

5.1.5. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y Bases de Cambio (Na, K, Ca, Mg)

- CIC**

Los suelos agrícolas presentan unos valores de CIC entre 14.55 cmol_c kg⁻¹ y 27.25 cmol_c kg⁻¹, con una media de 19.05 cmol_c kg⁻¹ (Tabla 5.6). Según el criterio de Balland (1984) y Gagnard et al. (1988), los valores de CIC comprendidos entre 10 y 20 se consideran normales y, entre 20 y 30 altos. La dispersión de los datos es menor que en suelos forestales y forestales quemados. Los suelos forestales son los que presentan una mayor capacidad de intercambio catiónico con una media de 22.09 cmol_c kg⁻¹, llegando a tener un máximo de 35.68 cmol_c kg⁻¹. En el caso de los suelos forestales quemados, la media es de 19.86 cmol_c kg⁻¹ y los valores oscilan entre 7.81 cmol_c kg⁻¹ y 33.91 cmol_c kg⁻¹, la disminución de la CIC puede ser debida a la pérdida de materia orgánica

durante el incendio (Certini, 2005). La distribución en suelos forestales y forestales quemados es normal, a pesar del valor atípico que presentan los forestales quemados para la muestra ES-114 (Figura 5.5).

Tabla 5.6. Estadísticos descriptivos de la CIC expresada en $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.

CIC	Uso del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
N	14	5	5
Media	19.05	22.09	19.86
Error típico	1.11	4.37	4.25
Mediana	17.42	18.33	20.31
Desviación típica	4.14	9.77	9.50
Mínimo	14.55	12.86	7.81
Máximo	27.25	35.68	33.91
Distribución ^a	No Normal	Normal	Normal

^a Test de Shapiro-Wilk

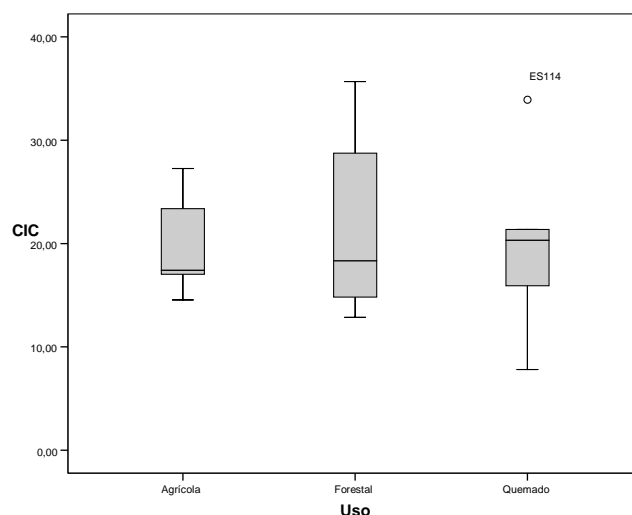


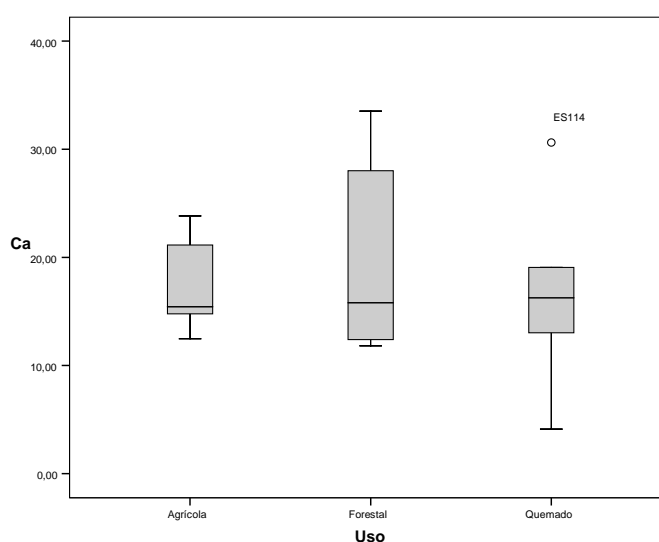
Figura 5.5. Diagrama de caja para la capacidad de intercambio catiónico ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$).

• Calcio

Los suelos agrícolas presentan un contenido medio en calcio de $16.81 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$. La desviación típica es baja comparada con la de los otros dos usos (Tabla 5.7). Los suelos forestales son los que mayor contenido en calcio presenta con una media de $20.31 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$ y unos valores que oscilan entre 11.82 y $33.53 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$. En el caso de los forestales quemados, el contenido en calcio es similar al que presentan los suelos agrícolas, la media es de $16.62 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$ y el mínimo y máximo es de 4.13 y $30.62 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$, respectivamente. Destaca la muestra ES-114 por su alto contenido en calcio, que puede ser debido a la incorporación de cenizas ricas en óxidos de calcio en la superficie del suelo (Figura 5.6). Tanto los suelos forestales como los forestales quemados se ajustan a una distribución normal.

Tabla 5.7. Estadísticos descriptivos del contenido en Calcio expresado en $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.

Ca	Uso del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
N	14	5	5
Media	16.81	20.31	16.62
Error típico	1.02	4.41	4.31
Mediana	15.43	15.80	16.26
Desviación típica	3.83	9.86	9.63
Mínimo	12.47	11.82	4.13
Máximo	23.84	33.53	30.62
Distribución ^a	No Normal	Normal	Normal

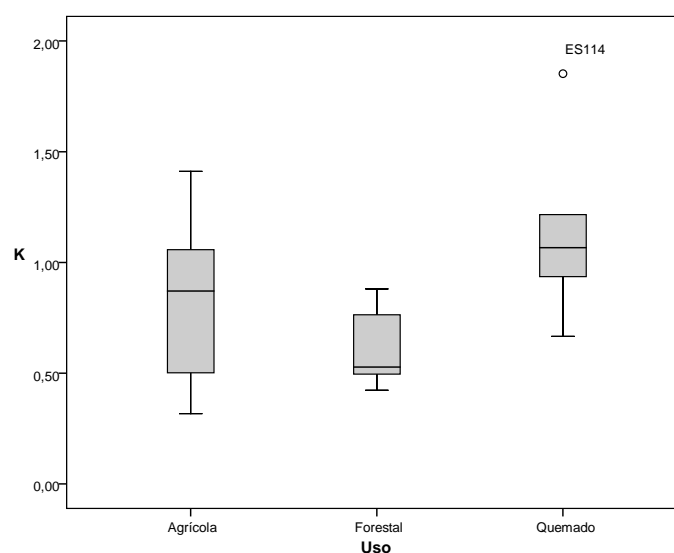
^a Test de Shapiro-Wilk**Figura 5.6.** Diagrama de caja del contenido de calcio ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$).

- **Potasio**

Los suelos agrícolas tienen una media de contenido en potasio de $0.83 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$, los valores oscilan entre 0.32 y $1.41 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (Tabla 5.8). En los suelos forestales, la media es de $0.62 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$ y el valor mínimo y máximo es de 0.42 y $0.88 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$, respectivamente. Los suelos forestales quemados son los de mayor contenido en potasio, presentando una media de $1.15 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$ y un rango de valores entre 0.67 y $1.85 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$. El aumento del contenido en potasio en los suelos forestales quemados puede ser debido a los óxidos e hidróxidos de potasio presentes en las cenizas (Eriksson, 1998; Meiwes, 1995; Kahl et al., 1996). Igual que sucede con el contenido en calcio de suelos forestales, la muestra ES-114, constituye un valor atípico que se sitúa por encima del cuartil 75 (Figura 5.7). La desviación típica es baja en todos los usos y la distribución es normal.

Tabla 5.8. Estadísticos descriptivos del contenido en potasio expresado en $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.

K	Uso del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
N	14	5	5
Media	0.83	0.62	1.15
Error típico	0.10	0.09	0.20
Mediana	0.87	0.53	1.07
Desviación típica	0.38	0.19	0.44
Mínimo	0.32	0.42	0.67
Máximo	1.41	0.88	1.85
Distribución ^a	Normal	Normal	Normal

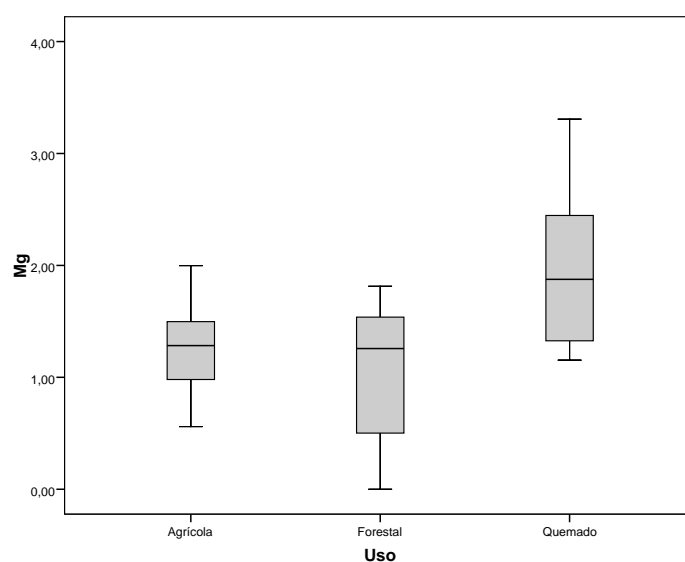
^a Test de Shapiro-Wilk**Figura 5.7.** Diagrama de caja del contenido en potasio ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$).

- **Magnesio**

Los suelos agrícolas tienen un contenido medio en magnesio de $1.29 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$ y sus valores oscilan entre 0.56 y $2.00 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (Tabla 5.9). Los suelos forestales presentan una media de $1.02 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$ y, un mínimo y máximo de 0 y $1.81 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$, respectivamente. Los suelos forestales quemados son los que mayor contenido en magnesio presentan con una media de 2.02 y un valor máximo que llega hasta $3.31 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$. Igual que sucede en el caso del potasio, este incremento del contenido de magnesio en los suelos forestales quemados puede ser debido a la presencia de óxidos e hidróxidos de magnesio presentes en las cenizas (Eriksson, 1998; Meiwes, 1995; Kahl et al., 1996). Las desviaciones típicas son bajas y la distribución es normal en todos los usos. En el diagrama de caja siguiente (Figura 5.8) se representan visualmente algunos de estos estadísticos descriptivos.

Tabla 5.9. Estadísticos descriptivos del contenido en magnesio expresado en $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.

Mg	Uso del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
N	14	5	5
Media	1.29	1.02	2.02
Error típico	0.11	0.34	0.39
Mediana	1.28	1.26	1.88
Desviación típica	0.40	0.75	0.88
Mínimo	0.56	0.00	1.15
Máximo	2.00	1.81	3.31
Distribución ^a	Normal	Normal	Normal

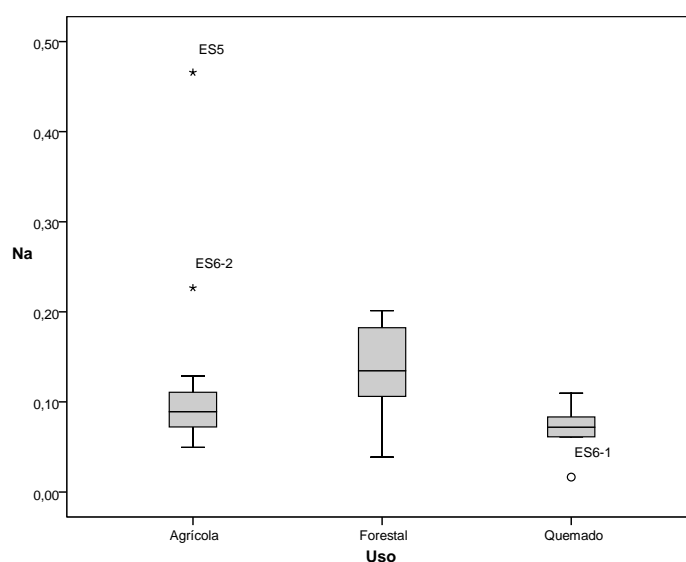
^a Test de Shapiro-Wilk**Figura 5.8.** Diagrama de caja del contenido en magnesio ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$).

- **Sodio**

Los suelos agrícolas presentan un contenido medio en sodio de $0.12 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$, los valores oscilan entre 0.05 y $0.47 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (Tabla 5.10). Destacan las muestras ES-5 y ES6-2, por su alto contenido en sodio (Figura 5.9). Los suelos forestales tienen una media de $0.13 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$, los valores mínimo y máximo son respectivamente 0.04 y $0.20 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$. Los suelos forestales quemados son los que menor contenido en sodio presentan con una media de $0.07 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$ y un rango de valores entre 0.47 y $1.85 \text{ cmol}_c \text{kg}^{-1}$. La muestra ES6-1 presenta un valor 1.5 veces inferior al primer cuartil. Las desviaciones típicas son bajas en todos los usos y la distribución es normal tanto en el uso forestal como en el forestal quemado, y no normal en el agrícola.

Tabla 5.10. Estadísticos descriptivos del contenido de sodio expresado en $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.

Na	Uso del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
N	14	5	5
Media	0.12	0.13	0.07
Error típico	0.03	0.03	0.02
Mediana	0.09	0.13	0.07
Desviación típica	0.11	0.06	0.03
Mínimo	0.05	0.04	0.67
Máximo	0.47	0.20	1.85
Distribución ^a	No Normal	Normal	Normal

^a Test de Shapiro-Wilk**Figura 5.9.** Diagrama de caja del contenido de sodio ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$).

5.1.6. Textura

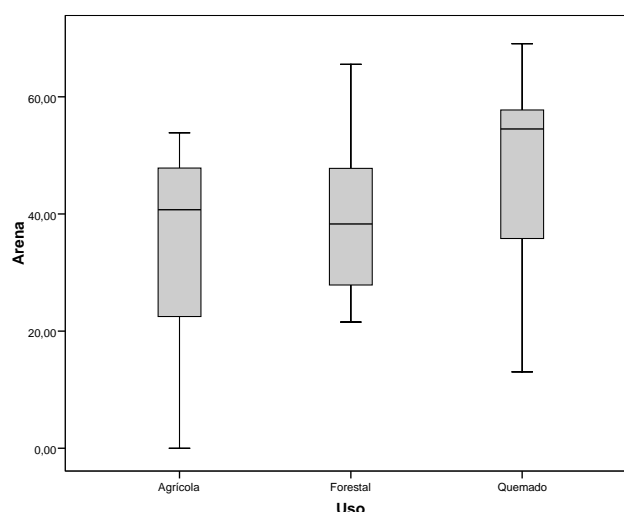
De acuerdo con los criterios del United States Department of Agriculture (USDA), la clasificación de la textura se realiza a partir de los porcentajes de arena, limo y arcilla (Porta et al., 2003), cuyos resultados se presentan a continuación por separado.

- **Arena**

Los suelos agrícolas presentan un porcentaje medio de arena de 34.22%, los valores oscilan entre 0 y 53.85%. Los suelos forestales en general, presentan un mayor contenido en arena que los agrícolas con una media del 40.21%, pero los de mayor porcentaje son los forestales quemados con una media de 46.04% y unos valores entre 13.4% y 69.06%. La dispersión de los datos es muy alta en todos los casos y las distribuciones son normales (Tabla 5.11). Ningún uso del suelo, presenta valores atípicos o extremos (Figura 5.10).

Tabla 5.11. Estadísticos descriptivos para el contenido en arena expresado en porcentaje en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.

Arena	Uso del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
N	14	5	5
Media	34.22	40.21	46.04
Error típico	4.68	7.76	9.83
Mediana	40.72	38.29	54.52
Desviación típica	17.51	17.35	21.98
Mínimo	0.00	21.55	13.04
Máximo	53.85	65.55	69.06
Distribución ^a	Normal	Normal	Normal

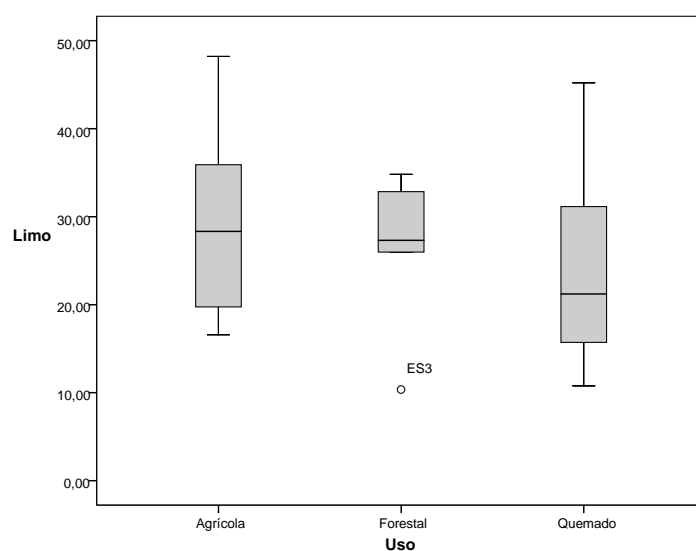
^a Test de Shapiro-Wilk**Figura 5.10.** Diagrama de caja para el porcentaje de arena (%).

- **Limo**

Los suelos agrícolas son los que mayor contenido en limo presentan, con una media de 29.22% y unos valores entre 16.58% y 48.22% (Tabla 5.12). Los suelos forestales tienen una media de 26.27% de limo y un mínimo y máximo de 10.36% y 34.82%, respectivamente. Los suelos forestales quemados son los que menor porcentaje presentan con una media de 24.82% y un máximo de 45.21%. La dispersión es alta en todos los casos, siendo mayor en los suelos forestales quemados. Todos siguen una distribución normal, a pesar de que en los suelos forestales la muestra ES-3 constituye un valor atípico por debajo del percentil 25 (Figura 5.11).

Tabla 5.12. Estadísticos descriptivos del contenido en limo expresado en porcentaje en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.

Limo	Uso del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
N	14	5	5
Media	29.22	26.27	24.82
Error típico	2.66	4.31	6.12
Mediana	28.33	27.32	21.22
Desviación típica	9.96	9.63	13.68
Mínimo	16.58	10.36	10.78
Máximo	48.22	34.82	45.21
Distribución ^a	Normal	Normal	Normal

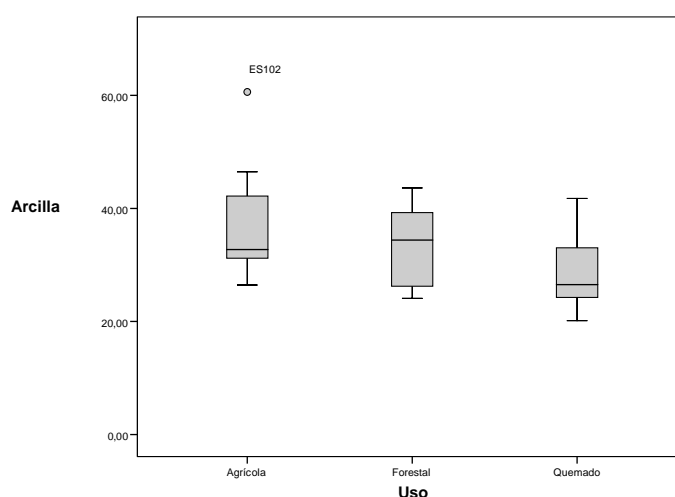
^a Test de Shapiro-Wilk**Figura 5.11.** Diagrama de caja para el porcentaje de limo (%).

- Arcilla**

Los suelos agrícolas presentan un contenido en arcillas medio del 19.05%, un mínimo de 14.55% y un máximo de 27.25% (Tabla 5.13). La dispersión de los datos es baja en comparación con los suelos forestales y forestales quemados. Si se observa el diagrama de caja (Figura 5.12), se detecta un valor atípico por encima del tercer cuartil correspondiente a la muestra ES-102 en suelos agrícolas. Los suelos forestales tienen una media de 22.09% y los valores van de 12.86% a 35.68%. En el caso de los forestales quemados, el porcentaje se reduce, siendo el valor medio de 19.86%, con un mínimo de 7.81% y un máximo de 33.91%. Tanto forestales como forestales quemados presentan una distribución normal, sin embargo, los suelos agrícolas no han superado la prueba de normalidad.

Tabla 5.13. Estadísticos descriptivos para el contenido en arcilla expresado en porcentaje en suelos agrícolas, forestales y forestales quemados.

Arcilla	Uso del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
N	14	5	5
Media	19.05	22.09	19.86
Error típico	1.11	4.37	4.25
Mediana	17.42	18.33	20.31
Desviación típica	4.14	9.77	9.50
Mínimo	14.55	12.86	7.81
Máximo	27.25	35.68	33.91
Distribución ^a	No Normal	Normal	Normal

^a Test de Shapiro-Wilk**Figura 5.12.** Diagrama de caja para el porcentaje de arcilla (%).

A partir de los porcentajes de arena, limo y arcilla obtenidos se determina la textura. En suelos agrícolas predomina la textura franco-arcillo-arenosa, y en menor proporción las arcillosas y arcillo-limosas. Los suelos forestales tienen texturas franco-arenosas y franco-arcillo-arenosas y, en los forestales quemados predomina la textura franco-arcillo-arenosa. La acción de ciertas fracciones es más acentuada que la de otras, a igualdad de porcentaje, para determinar las propiedades del suelo y el comportamiento del agua y las plantas (Porta et al., 2003). Debe haber unas tres veces más arena gruesa que arcilla para que el suelo tenga unas propiedades condicionadas por la arena (Gaucher, 1971, citado en Porta et al., 2003). Una textura se denomina equilibrada si presenta contenidos óptimos para la mayoría de cultivos, para ello los contenidos de cada fracción debe ser aproximadamente de un 40-45% de arena, un 30-35% de limo y un 25% de arcilla (Duchaufour, 2001, citado en Porta et al., 2003). Viendo la media obtenida de los porcentajes de cada fracción, se puede decir que los suelos analizados para cualquiera de los tres usos se acercan bastante al concepto de textura equilibrada.

5.2. Relaciones estadísticas entre las propiedades y características de los suelos

En la Tabla 5.14 y 5.15 se presentan los resultados de los análisis de correlaciones que han sido obtenidos al estudiar las correlaciones existentes entre las propiedades y características del suelo. Como se vio en la Tabla 5.1 del apartado anterior, las principales diferencias se presentan entre los suelos agrícolas y los forestales, dado que los suelos forestales no difieren significativamente de los forestales quemados, se han agrupado en un solo uso (forestal) con el fin de conseguir dos grupos con un tamaño muestral similar. De este modo, y en adelante, los resultados se presentan en función del uso agrícola y el uso forestal.

En este estudio se han incluido las siguientes variables: el pH en agua ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$), la conductividad eléctrica del extracto de saturación (CE_{es}), los carbonatos, las bases de cambio (Na, K, Mg, Ca), la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la materia orgánica (MO) y el contenido en arena (Ar), limo (Li) y arcilla (Ac). El coeficiente de Pearson se aplicó en las variables que presentaron una distribución normal y el coeficiente de Spearman, en aquellas que no se ajustaron a la normal.

A continuación se comentan las correlaciones significativas que pueden tener influencia sobre la retención y disponibilidad de los metales pesados en los suelos estudiados.

En los **suelos agrícolas** (Tabla 5.14), el pH se correlaciona de forma negativa y altamente significativa (<0.01) con la conductividad eléctrica en el extracto de saturación (CE_{es}), indicando que un aumento del valor del pH estaría relacionado con una disminución de la conductividad eléctrica. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se relaciona positivamente con la materia orgánica y la arcilla, ya que éstas presentan en su superficie cargas negativas responsables de la adsorción de cationes en la solución del suelo, lo cual determina la capacidad de intercambio catiónico. Generalmente, cuanto mayor es el contenido en materia orgánica y arcilla, mayor es la capacidad de intercambio, aunque esto dependerá de los grupos funcionales presentes y del tipo de arcilla (las caolinitas tienen una baja capacidad de intercambio, que oscila entre 1 y 10 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, mientras que en las vermiculitas es de entre 120 y 150 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (Fassbender y Bornemisza, 1987). La correlación altamente significativa que presenta la arcilla con la capacidad de intercambio, sugiere que el tipo de arcillas presentes en los suelos agrícolas de la cuenca del río Turia, presentan una CIC mayor que las caolinitas, y dado que la correlación de la CIC con la materia orgánica es débil (<0.05), es la arcilla la variable con mayor peso en la evaluación de la capacidad de intercambio catiónico. Por otro lado, los cationes potasio (K^+) y calcio (Ca^{+2}) presentan una correlación altamente significativa con la capacidad de intercambio catiónico y con la arcilla, lo cual indica que éstos se encuentran fuertemente adsorbidos en la superficie de las arcillas y predominan en el complejo de cambio, sobre todo el calcio. La correlación entre la arcilla y el limo es débil (<0.05), y ambas se correlacionan de forma inversamente lineal con la arena. Desde el punto de vista de los metales pesados, el contenido en arena tiene una nula participación en los procesos de retención/adsorción, si bien puede contribuir a la movilización de estos elementos en el perfil (Galán y Romero, 2008). Los carbonatos se correlacionan débilmente con la arcilla. Sin embargo, con el limo y la arena lo hacen de forma altamente significativa, siendo inversa la correlación en el caso de la arena. Esto sugiere que gran parte de los carbonatos presentes en el suelo son de tamaño limo y que a mayor tamaño de partícula, menor cantidad de carbonatos.

Tabla 5.14. Coeficientes de correlación entre las propiedades y características de los suelos agrícolas.

Variable	pH _{H2O}	CE _{es}	Carbonatos	Na	K	Mg	Ca	CIC	MO	Arc	Lim	Are
pH _{H2O}	1											
CE _{es}	-0.882 ^a ** 0.000	1										
Carbonatos	0.243 ^b 0.403	0.112 ^a 0.703	1									
Na	-0.557 ^a * 0.039	0.626 ^a * 0.017	0.160 ^a 0.584	1								
K	-0.294 ^b 0.306	0.367 ^a 0.197	0.471 ^b 0.089	0.015 ^a 0.958	1							
Mg	-0.129 ^b 0.659	0.059 ^a 0.840	0.285 ^b 0.323	0.398 ^a 0.159	0.030 ^b 0.918	1						
Ca	0.066 ^a 0.823	-0.103 ^a 0.725	0.305 ^a 0.288	-0.108 ^a 0.714	0.530 ^a 0.051	0.064 ^a 0.829	1					
CIC	-0.033 ^a 0.911	-0.046 ^a 0.876	0.231 ^a 0.427	-0.024 ^a 0.935	0.547 ^a ** 0.043	0.152 ^a 0.605	0.982 ^a ** 0.000	1				
MO	0.268 ^b 0.355	0.077 ^a 0.794	-0.035 ^b 0.905	0.222 ^a 0.446	0.333 ^b 0.245	0.458 ^b 0.100	0.433 ^a 0.122	0.560 ^a * 0.037	1			
Arc	-0.134 ^a 0.647	0.213 ^a 0.013	0.644 ^a * 0.013	0.011 ^a 0.970	0.754 ^a ** 0.002	0.235 ^a 0.418	0.697 ^a ** 0.006	0.701 ^a ** 0.005	0.393 ^a 0.164	1		
Lim	0.145 ^b 0.621	0.407 ^a 0.149	0.711 ^b ** 0.004	0.262 ^a 0.366	0.447 ^b 0.109	0.016 ^b 0.958	0.411 ^a 0.144	0.411 ^a 0.144	0.096 ^b 0.743	0.587 ^a * 0.027	1	
Are	0.158 ^b 0.589	-0.477 ^a 0.085	-0.711 ^b ** 0.001	- 0.345 ^a 0.227	-0.583 ^b * 0.029	-0.233 ^b 0.422	-0.512 ^a 0.061	-0.512 ^a 0.061	-0.215 ^b 0.460	-0.793 ^a ** 0.001	-0.924 ^b ** 0.000	1

^aCoeficiente de Spearman, ^b Coeficiente de Pearson

* La correlación es significativa al nivel 0.05; ** La correlación es significativa al nivel 0.01.

En lo **suelos forestales** (Tabla 5.15) la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se correlaciona, como ocurre en suelos agrícolas, de forma positiva y altamente significativa (<0.01) con la materia orgánica y la arcilla y, de forma inversa, con la arena. Como novedad, se obtiene una fuerte correlación entre el limo y la CIC, lo cual puede ser debido, como se verá a continuación, a la relación que presentan algunas bases de cambio con éste. El sodio (Na) presenta una correlación débil (<0.05) con el limo y la arcilla. En el caso del calcio (Ca), la correlación es altamente significativa con éstos y con la materia orgánica y la CIC. Esto sugiere que estos dos cationes, sobre todo el calcio, en su mayoría, se presentan en tamaño limo (2 - 50µm de diámetro, USDA, citado en Porta et. al, 2003). En el caso del calcio, la fuerte relación que presenta con la CIC se debe a que es el catión predominante en el complejo de cambio, lo cual denota que los suelos de la

cuenca del río Turia, tanto agrícolas como forestales, presentan un porcentaje de saturación de bases del 100% propio de suelos calizos. La materia orgánica presenta una fuerte correlación con la arcilla, lo cual pone de manifiesto la existencia de complejos arcillo-húmicos en los suelos forestales. La arcilla y el limo están fuertemente correlacionados y ambos presentan una correlación negativa con la arena.

Tabla 5.15. Coeficientes de correlación entre las propiedades y características de los suelos forestales.

Variable	pH _{H2O}	CE _{es}	Carbonatos	Na	K	Mg	Ca	CIC	MO	Arc	Lim	Are
pH _{H2O}	1											
CE _{es}	0.285 ^a 0.489	1										
Carbonatos	-0.287 ^b 0.422	-0.018 ^a 0.960	1									
Na	0.212 ^a 0.556	-0.079 ^a 0.829	-0.261 ^a 0.467	1								
K	-0.001 ^b 0.999	0.055 ^a 0.881	-0.252 ^b 0.482	-0.394 ^a 0.260	1							
Mg	0.661 ^{b*} 0.037	0.394 ^a 0.260	0.058 ^b 0.874	-0.273 ^a 0.446	0.144 ^b 0.692	1						
Ca	0.018 ^a 0.960	-0.139 ^a 0.701	0.200 ^a 0.580	0.600 ^a 0.067	0.188 ^a 0.603	- 0.394 ^a 0.260	1					
CIC	0.018 ^a 0.960	-0.139 ^a 0.701	0.200 ^a 0.580	0.600 ^a 0.067	0.188 ^a 0.603	- 0.394 ^a 0.260	1 ^{a**}	1				
MO	-0.119 ^b 0.743	-0.091 ^a 0.803	0.166 ^b 0.647	0.624 ^a 0.054	-0.134 ^b 0.712	- 0.584 ^b 0.077	0.879 ^{a**} 0.001	0.879 ^a ** 0.001	1			
Arc	-0.236 ^a 0.511	-0.115 ^a 0.751	0.006 ^a 0.987	0.733 ^{a**} 0.016	0.139 ^a 0.701	- 0.539 ^a 0.108	0.855 ^{a**} 0.002	0.855 ^a ** 0.002	0.855 ^{a**} 0.002	1		
Lim	0.071 ^b 0.846	-0.139 ^a 0.701	0.294 ^b 0.409	0.721 ^{a**} 0.019	0.399 ^b 0.254	-0.331 ^b 0.349	0.891 ^{a**} 0.001	0.794 ^a ** 0.006	0.583 ^b 0.077	0.927 ^{a**} 0.000	1	
Are	0.034 ^b 0.925	0.200 ^a 0.580	0.206 ^b 0.569	-0.733 ^a * 0.016	-0.343 ^b 0.332	0.461 ^b 0.180	-0.903 ^a ** 0.000	-0.830 ^a ** 0.003	-0.705 ^b * 0.023	-0.939 ^a ** 0.000	-0.981 ^b ** 0.000	1

^aCoeficiente de Spearman, ^b Coeficiente de Pearson

* La correlación es significativa al nivel 0.05; ** La correlación es significativa al nivel 0.01.

5.3. Metales pesados en los suelos

En este apartado se presentan los principales resultados obtenidos sobre el contenido de metales pesados extraíbles y totales, atendiendo al criterio ‘usos del suelo’. Algunos metales pesados (cadmio, cobalto y níquel extraíbles, y cadmio y cobalto totales) no han sido incluidos en las tablas de resultados dado que las concentraciones dieron por debajo del límite de detección con EAA-llama, lo cual indica que las concentraciones de cadmio, cobalto (extraíble y total) y níquel (extraíble) en los suelos estudiados son inferiores a 0.009, 0.05 y 0.03 mg kg⁻¹, respectivamente. Para analizar su contenido sería necesario aplicar técnicas como el EAA-horno de grafito, lo cual

se realizará en etapas posteriores del proyecto EFAMED (cuyos resultados no se incluyen en este estudio).

En primer lugar, se ha analizado si existen diferencias significativas entre las poblaciones de muestras correspondientes a los diferentes usos del suelo. Como se observa en la Tabla 5.16, no existen diferencias significativas entre los tres usos, a excepción del cobre total, el cual se presenta en suelos agrícolas con una media de 9.61 mg kg^{-1} más que en suelos forestales quemados. Además, en el caso del cobre y el plomo extraíbles, no se cumple el requisito de homogeneidad de la varianza, por lo que en este caso se han empleado tests no paramétricos.

Tabla 5.16. Valores medios del contenido de metales pesados extraíbles y totales en función del uso del suelo.

Extraíbles (mg kg^{-1})	Usos del suelo		
	Agrícola	Forestal	Forestal quemado
Cr ^a	0.59a	0.70a	0.71a
Cu ^{b,c}	5.19a	2.58a	2.04a
Pb ^b	8.15a	4.34a	5.94a
Zn ^{a,c}	8.00a	7.93a	5.93a
Totales (mg kg^{-1})			
Cr ^{a,c}	22.39a	19.43a	18.34a
Cu ^a	18.63a	10.90ab	9.02b
Ni ^{a,c}	14.02a	13.26a	12.37a
Pb ^{a,c}	23.25a	15.76a	18.21a
Zn ^a	57.98a	51.35a	38.81a

^a Diferentes letras en una fila indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los usos del suelo según el test de Hochberg ($p < 0.05$).

^b Diferentes letras en una fila indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los usos del suelo mediante el test no paramétrico de Kruskal-Wallis.

^c La variable ha sido transformada mediante log para cumplir el requisito de la normalidad.

El objetivo del estudio de los metales pesados es determinar cuál es el rango de valores que presentan los suelos del río Turia, y detectar aquellas zonas o puntos donde las concentraciones de metales superen de forma considerable, los valores de la mediana de estos suelos. Por ello, en el análisis estadístico descriptivo, tanto de metales pesados extraíbles como de metales pesados totales, se ha hecho especial hincapié en aquellas muestras que superan de 1.5 a 3 veces el tercer cuartil (valores atípicos) o que lo superan en más de 3 veces (valores extremos).

5.3.1. Contenidos de metales pesados extraíbles

Los valores medios del contenido de metales pesados extraíbles mostraron la siguiente secuencia $\text{Pb} \approx \text{Zn} > \text{Cu} \gg \text{Cr}$ en suelos agrícolas y forestales quemados. En suelos forestales el contenido en zinc es claramente superior al de plomo. El cobre, el cromo y el zinc son nutrientes esenciales para los organismos, sin embargo el plomo no está relacionado con ninguna función biológica y es considerado como un elemento tóxico (Davies, 1980; Adriano, 2001).

• Suelos Agrícolas

El contenido medio en cromo es de 0.59 mg kg^{-1} , con un valor máximo y mínimo de 0.83 y 0.40 mg kg^{-1} , respectivamente (Tabla 5.17). La concentración de cobre en los suelos agrícolas se presenta en un rango de 1.51 a 10.89 mg kg^{-1} , con una media de 5.19 mg kg^{-1} . El plomo tiene un valor máximo de 34.29 mg kg^{-1} y un valor mínimo de 2 mg kg^{-1} , con una media de 8.15 mg kg^{-1} . El Zn presenta un contenido medio de 8 mg kg^{-1} y un rango de valores que oscila entre 1.97 y 24.38 mg kg^{-1} . La distribución de estos metales es no normal, a excepción del cromo. La desviación típica es considerable en el caso del plomo. El contenido en plomo de las muestras ES-8 y ES-108 se considera un valores extremos y la muestra ES-109 es un valor atípico. En el caso del zinc, la muestra ES-8 constituye un valor atípico (Figura 5.13).

Tabla 5.17. Estadísticos descriptivos de metales pesados extraíbles medidos en mg kg^{-1} en suelos agrícolas.

	Cr extra	Cu extra	Pb extra	Zn extra
N	14	14	14	14
Media	0.59	5.19	8.15	8.00
Mediana	0.57	6.04	4.50	5.72
Error Típico	0.04	0.87	2.46	1.62
Mínimo	0.40	1.51	2.00	1.97
Máximo	0.83	10.89	34.29	24.38
Desviación Típica	0.14	3.25	9.22	6.06
Distribución ^a	Normal	No Normal	No Normal	No Normal

^a Test de Shapiro-Wilk

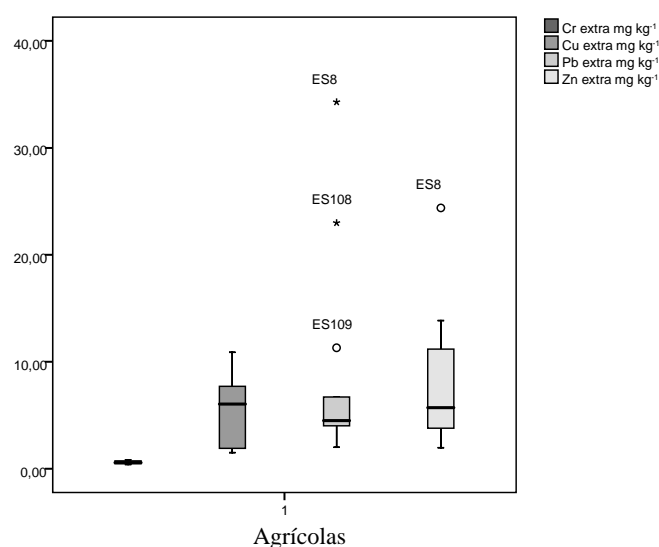


Figura 5.13. Diagrama de caja para el contenido de metales pesados extraíbles (cromo, cobre, plomo y zinc, respectivamente) en suelos agrícolas medido en mg kg^{-1} .

- **Suelos Forestales**

En los suelos forestales, el contenido en cromo aumenta ligeramente, aunque en ningún caso llega a la unidad, el contenido medio es de 0.70 mg kg^{-1} (Tabla 5.18). La muestra ES-115 constituye un valor atípico que se sitúa por debajo del primer cuartil (Figura 5.14). Los contenidos en cobre y plomo extraíbles se reducen considerablemente respecto a los suelos agrícolas. El contenido medio en cobre es de 2.58 mg kg^{-1} , con un valor mínimo y máximo de 1.06 y 5.99 mg kg^{-1} , respectivamente. La muestra ES-7 se sitúa 1.5 veces por encima del tercer cuartil. El contenido en plomo oscila entre 2.86 y 6.08 mg kg^{-1} , con una media de 4.34 mg kg^{-1} . En el caso del zinc, el contenido medio es de 7.93 mg kg^{-1} , y presenta un valor máximo y mínimo de 18.90 y 1.94 mg kg^{-1} , respectivamente. La desviación típica del zinc es bastante mayor a la de plomo y cobre, y todos tienen una distribución normal.

Tabla 5.18. Estadísticos descriptivos de los metales pesados extraíbles medidos en mg kg^{-1} en suelos forestales.

	Cr extra	Cu extra	Pb extra	Zn extra
N	5	5	5	5
Media	0.70	2.58	4.34	7.93
Mediana	0.74	1.49	4.10	5.20
Error Típico	0.06	0.91	0.55	3.16
Mínimo	0.48	1.06	2.86	1.94
Máximo	0.86	5.99	6.08	18.90
Desviación Típica	0.14	2.04	1.23	7.06
Distribución ^a	Normal	Normal	Normal	Normal

^a Test de Shapiro-Wilk

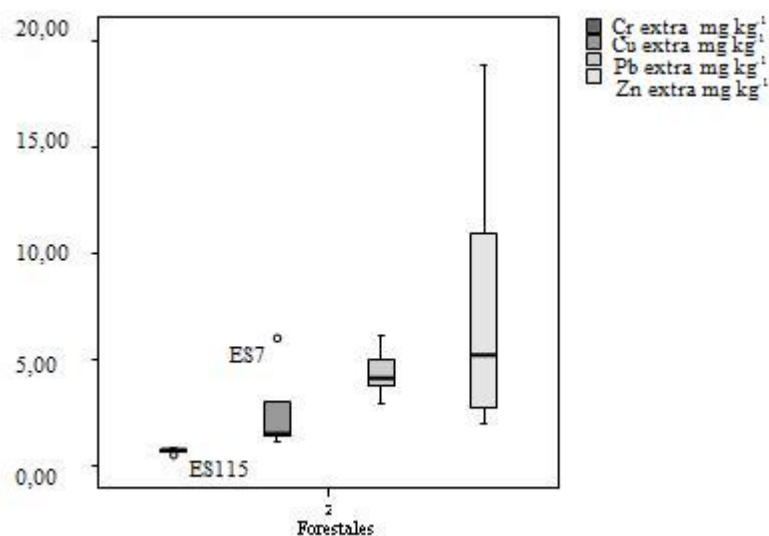


Figura 5.14. Diagrama de caja para el contenido de metales pesados extraíbles (cromo, cobre, plomo y zinc, respectivamente) en suelos forestales medidos en mg kg^{-1} .

• Suelos Forestales Quemados

Estos suelos son los que presentan menores concentraciones de cobre y zinc extraíbles respecto a los usos anteriores. El rango de valores del cromo es ligeramente superior al de los suelos forestales y oscila entre 0.57 y 0.96 mg kg⁻¹, el contenido medio es prácticamente igual que los suelos forestales con un valor de 0.71 mg kg⁻¹ (Tabla 5.19). Los valores de cobre oscilan entre 1.49 y 2.60 mg kg⁻¹, con una media de 2.04 mg kg⁻¹. El valor máximo de plomo extraíble es de 12.64 mg kg⁻¹ y el mínimo es de 2.51 mg kg⁻¹, con 5.94 mg kg⁻¹ de media. Este elemento se presenta en los suelos forestales quemados con una concentración 2 unidades superior a los suelos forestales. A pesar de que la diferencia no es muy elevada, llama la atención que sea el único metal donde la fracción extraíble en suelo forestal quemado es significativamente superior a la que se obtiene en suelo forestal. Esto puede ser debido a la liberación de la fracción de plomo unida a los ácidos húmicos de la materia orgánica, tras la combustión de la misma durante el incendio, al posible contenido en plomo en las cenizas del suelo o al plomo presente en la espuma utilizada para apagar el incendio (Peris et al., 2007). Liodakis, Tsoukala y Katsigiannis (2008) realizaron un estudio de laboratorio donde analizaron la composición de las cenizas procedentes de un incendio forestal en un bosque cerca de Atenas (Grecia), compuesto por *P. halepensis* y *Q. coccifera* y, la liberación de metales pesados a partir de las cenizas utilizando diferentes extractantes. Estos autores encontraron concentraciones de 17 y 23 mg kg⁻¹ en las cenizas de *P. halepensis*, y de 14 y 9 mg kg⁻¹ en las cenizas de *Q. coccifera*, para Cr y Pb, respectivamente. Tras la aplicación de un ácido débil con un pH = 6, similar al del agua de lluvia y que se correspondería con la fracción extraíble, se producía la liberación del 95 % de Cr en las cenizas de *P. halepensis* y del 76 y 70 % de Cr y Pb, respectivamente, en las cenizas de *Q. coccifera*. Otros autores (Bundt et al., 2001; Rosenberg et al., 2010; Työryhmämuistio, 1993, citado en Saarsalmi et al., 2001) han observado la existencia de concentraciones de Pb y Cr en las cenizas procedentes de varias especies vegetales.

En el caso del zinc, las concentraciones oscilan entre 10.28 y 3.55 mg kg⁻¹, siendo la media de 5.93 mg kg⁻¹. En todos los casos, la dispersión de los datos es baja y se ajustan a la normal. La muestra ES6-1 constituye un valor extremo en el caso del cobre, sin embargo, la misma muestra es un valor atípico que se sitúa 1.5 veces por debajo del primer cuartil en el caso del plomo. La muestra ES-114 es un valor extremo respecto al contenido de plomo y cromo, y la muestra CHULILLA 2 es un valor atípico del zinc (Figura 5.15).

Tabla 5.19. Estadísticos descriptivos de los metales pesados extraíbles medidos en mg kg⁻¹ en suelos forestales quemados.

	Cr extra	Cu extra	Pb extra	Zn extra
N	5	5	5	5
Media	0.71	2.04	5.94	5.93
Mediana	0.66	2.01	5.07	5.23
Error Típico	0.07	0.18	1.74	1.19
Mínimo	0.57	1.49	2.51	3.55
Máximo	0.96	2.60	12.64	10.28
Desviación Típica	0.15	0.39	3.90	2.67
Distribución ^a	Normal	Normal	Normal	Normal

^a Test de Shapiro-Wilk

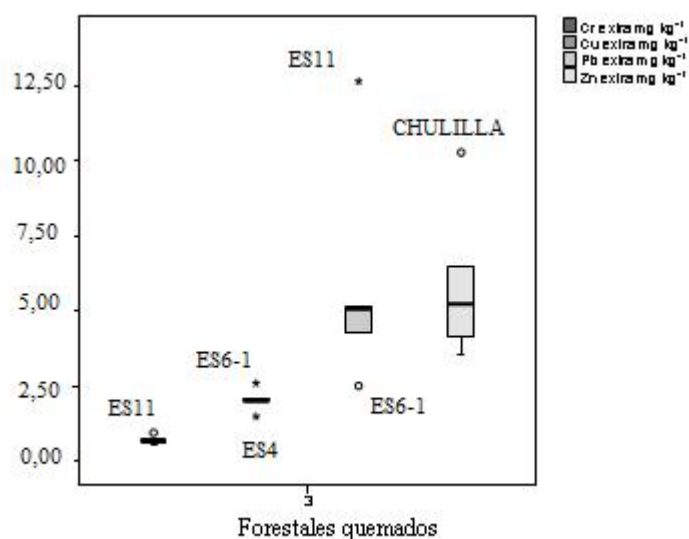


Figura 5.15. Diagrama de caja para el contenido de metales pesados extraíbles (cromo, cobre, plomo y zinc, respectivamente) en suelos forestales quemados medidos en mg kg^{-1} .

5.3.2. Relaciones entre los contenidos de metales pesados extraíbles

Dado que no existen diferencias significativas entre los suelos forestales y los forestales quemados (Tabla 5.16), en los siguientes apartados, las correlaciones se analizarán en función del uso agrícola y el uso forestal, el cual engloba los suelos forestales y forestales quemados, con el fin de obtener dos grupos con un tamaño muestral similar, lo que mejora la precisión de los resultados estadísticos. Aquellas variables que presentaron una distribución normal se analizaron mediante el coeficiente de Pearson, y las que no superaron la prueba de normalidad, se estudiaron mediante el coeficiente de Spearman. En las tablas de correlaciones siguientes se presentan los coeficientes de correlación y la significación (debajo).

- **Suelos Agrícolas**

Se observa una correlación positiva entre los cuatro metales, sobre todo en el caso del plomo con el cobre y, el cromo con cobre y el zinc, donde la correlación es altamente significativa. Esto parece indicar que los cuatro metales tienen un origen común, que puede ser debido a la adición de fertilizantes o fitosanitarios que contengan estos elementos (Tabla 5.20).

Kabata-Pendias y Pendias (1984) estudiaron el contenido de metales pesados en diferentes tipos de fertilizantes (Tabla 2.2). Los fertilizantes fosfatados son los más contaminantes y el contenido de metales pesados en estos, depende del origen de las fosforitas utilizadas para su fabricación (Gimeno-García, 1993). En este tipo de fertilizantes, las concentraciones de cromo, cobre, plomo y zinc pueden llegar a ser de 245, 300, 225 y 1452 mg kg^{-1} , respectivamente. Los fertilizantes minerales complejos (N:P:K) contienen, en general, menor cantidad de metales pesados que los fosfatados. Sin embargo, el contenido en plomo pueden llegar a ser de 444 mg kg^{-1} (Gimeno-García, 1993). En cuanto a los productos fitosanitarios, es importante destacar el papel del cobre, componente de muchos herbicidas (Gimeno-García, 1993). En varios países, se han encontrado concentraciones de cobre entorno a 1000 mg kg^{-1} , siendo consecuencia del uso

extensivo de arseniato de cobre, conocido como *Caldo Bordelés* (Tiller y Merry, 1982), mientras que con el uso de arseniato de plomo, se han llegado a encontrar concentraciones de 500 mg kg⁻¹ de plomo (Gimeno-García, 1993).

Andreu y Gimeno-García (1996) encontraron valores similares para las concentraciones de cromo y cobre extraíbles en cultivos hortícolas sobre suelos calcáreos de la provincia de Valencia. En un estudio realizado por Peris et al. (2007) se analizó el contenido de diferentes metales pesados en varios campos de cultivo de la provincia de Castellón y se obtuvieron resultados similares para los mismos metales.

Tabla 5.20. Coeficientes de correlación entre los contenidos de metales pesados extraíbles en suelos agrícolas.

	Cr extra	Cu extra	Pb extra	Zn extra
Cr extra	1			
Cu extra	0.677^{a**} 0.007	1		
Pb extra	0.374 ^a 0.187	0.776^{a**} 0.001	1	
Zn extra	0.789^{a**} 0.001	0.626^{a*} 0.017	0.569^{a*} 0.034	1

^aCoeficiente de Spearman. *Correlación significativa al nivel 0.05. **Correlación significativa al nivel 0.01.

• Suelos Forestales

En los suelos forestales las correlaciones disminuyen, lo cual parece corroborar la hipótesis del origen antrópico de los metales en suelos agrícolas (Tabla 5.21). El cobre y el zinc presentan una correlación positiva y altamente significativa (<0.01). En un estudio realizado por González et al. (2008) en suelos agrícolas afectados por explotaciones mineras en el área de río Tinto, se encontraron altos contenidos de cobre y zinc en las fracciones más lábiles. Dado que la correlación entre ambos metales también se da en los suelos agrícolas de nuestra zona de estudio, es posible que estos metales aparezcan asociados en el suelo como fracción extraíble y que, puedan tener un origen geogénico común. No obstante, en los suelos agrícolas, como se ha dicho anteriormente, puede suceder que además exista un aporte de estos metales pesados debido a las prácticas agrícolas.

Tabla 5.21. Coeficientes de correlación entre los contenidos de metales pesados extraíbles en suelos forestales.

	Cr extra	Cu extra	Pb extra	Zn extra
Cr extra	1			
Cu extra	0.321 ^a 0.366	1		
Pb extra	0.478 ^a 0.162	0.115 ^a 0.751	1	
Zn extra	0.498 ^a 0.143	0.915^{a**} 0.000	0.006 ^a 0.987	1

^aCoeficiente de Spearman. **Correlación significativa al nivel 0.01.

5.3.3. Contenido de metales pesados totales

A continuación se presentan los resultados obtenidos respecto al contenido de metales pesados totales. Los valores medios de metales mostraron la siguiente secuencia en suelos forestales y forestales quemados $Zn > Cr > Pb > Ni > Cu$. En el caso de los suelos agrícolas, cromo y plomo intercambian sus posiciones. Gimeno-García (1993) describió la misma secuencia que en suelos agrícolas, para cultivos de arroz, a excepción del cromo que no estaba incluido en el estudio. El zinc es un nutriente esencial para los organismos vivos y se presenta en concentraciones superiores al resto de metales. Cromo, níquel y cobre también son considerados elementos esenciales aunque se presentan en menores concentraciones. El contenido en plomo ocupa la segunda posición, y como se ha dicho anteriormente no es un metal esencial y representa un elemento tóxico (Davies, 1980; Adriano, 2001).

- **Suelos Agrícolas**

El cromo presenta unos valores que oscilan entre 9.78 y 39.63 $mg\ kg^{-1}$, con una media de 22.39 $mg\ kg^{-1}$ (Tabla 5.22). El valor mínimo de cobre se sitúa en 7.86 $mg\ kg^{-1}$ y el máximo en 30.59 $mg\ kg^{-1}$, siendo la media de 18.63 $mg\ kg^{-1}$. En el caso del níquel los valores oscilan entre 9.37 y 28.60 $mg\ kg^{-1}$, con un valor medio de 14.02 $mg\ kg^{-1}$. El plomo tiene un contenido medio de 23.25 $mg\ kg^{-1}$ y un valor mínimo y máximo de 8.85 y 83.88 $mg\ kg^{-1}$, respectivamente. En cuanto al níquel, los valores oscilan entre 24.57 y 102.62 $mg\ kg^{-1}$, siendo la media de 57.98 $mg\ kg^{-1}$. La distribución es normal en cromo, cobre y zinc, y no normal en níquel y plomo. La dispersión de los datos es alta en el caso del plomo y el zinc. Las muestras ES-106 y ES-108 constituyen valores atípicos del níquel y plomo respectivamente, y la muestra ES-8 es un valor extremo respecto al contenido de plomo y zinc (Figura 5.16).

Tabla 5.22. Estadísticos descriptivos de los metales pesados totales medidos en $mg\ kg^{-1}$ en suelos agrícolas.

	Cr T	Cu T	Ni T	Pb T	Zn T
N	14	14	14	14	14
Media	22.39	18.63	14.02	23.25	57.98
Mediana	22.98	18.49	13.58	15.98	57.08
Error típico de la media	2.58	1.85	1.31	5.42	5.05
Mínimo	9.78	7.86	9.37	8.85	24.57
Máximo	39.63	30.59	28.60	83.88	102.62
Desviación típica	9.65	6.95	4.91	20.27	18.91
Distribución ^a	Normal	Normal	No Normal	No Normal	Normal

^a Test de Shapiro-Wilk

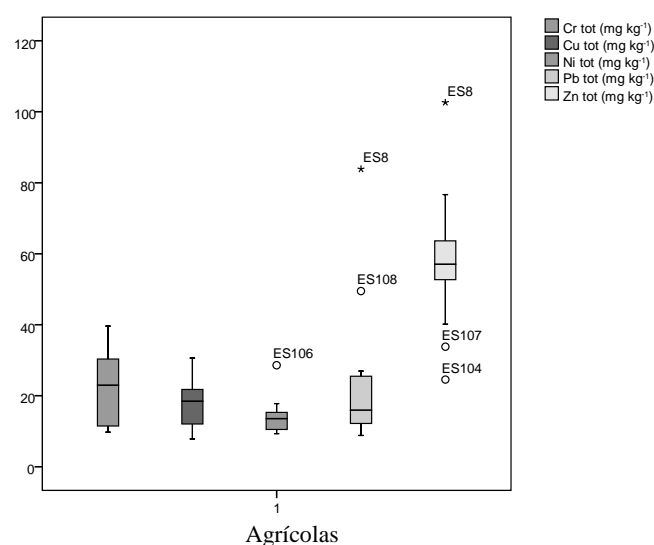


Figura 5.16. Diagrama de caja del contenido en metales pesados totales (Cr, Cu, Ni, Pb y Zn respectivamente, en mg kg^{-1}) en suelos agrícolas.

• Suelos Forestales

El contenido en cromo oscila entre 6.50 y 35.53 mg kg^{-1} , con una media de 19.78 mg kg^{-1} (Tabla 5.23). El valor máximo del cobre es de 17.10 mg kg^{-1} y el mínimo 6.50 mg kg^{-1} , siendo la media de 10.90 mg kg^{-1} . La concentración media de níquel en suelos forestales es de 13.26 mg kg^{-1} , con un rango de valores entre 7 y 21.94 mg kg^{-1} . El plomo se presenta con un valor mínimo de 11.50 mg kg^{-1} y un valor máximo de 20.90 mg kg^{-1} , con una media de 15.76 mg kg^{-1} . Por último, el zinc alcanza una concentración máxima de 86.44 mg kg^{-1} , el valor mínimo es de 33.96 mg kg^{-1} y la media es de 51.35 mg kg^{-1} , la dispersión de los datos es considerable en este metal. La distribución es normal en todos los casos, a pesar de la existencia de valores atípicos correspondientes a las muestras ES-7 y ES-101, para el cobre y el zinc respectivamente (Figura 5.17).

Tabla 5.23. Estadísticos descriptivos de los metales pesados totales medidos en mg kg^{-1} en suelos forestales.

	Cr T	Cu T	Ni T	Pb T	Zn T
N	5	5	5	5	5
Media	19.43	10.90	13.26	15.76	51.35
Mediana	19.78	10.94	11.46	14.43	42.30
Error típico de la media	5.25	1.79	2.61	1.88	9.57
Mínimo	6.50	6.50	7.00	11.50	33.96
Máximo	35.53	17.10	21.94	20.90	86.44
Desviación típica	11.73	4.00	5.83	4.21	21.41
Distribución ^a	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal

^a Test de Shapiro-Wilk

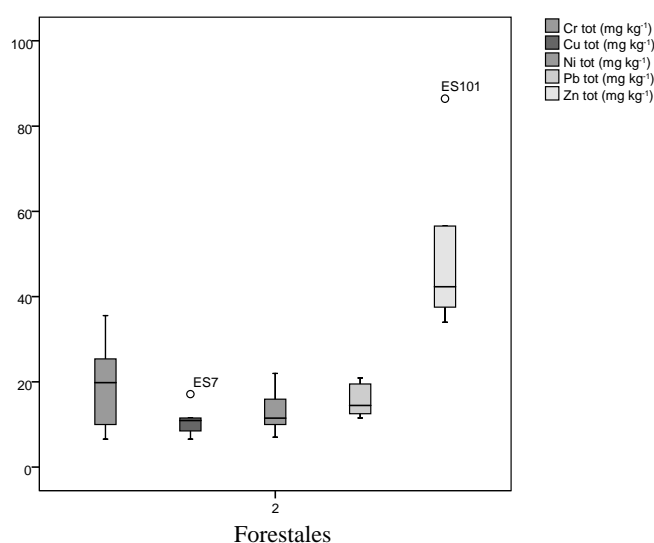


Figura 5.17. Diagrama de caja del contenido en metales pesados totales (Cr, Cu, Ni, Pb y Zn respectivamente, en mg kg^{-1}) en suelos forestales.

• Suelos Forestales Quemados

El contenido medio en cromo es de 18.34 mg kg^{-1} , sus valores oscilan entre 5.76 y 49.07 mg kg^{-1} (Tabla 5.24). La concentración de cobre oscila entre 6.31 y 12.27 mg kg^{-1} , siendo la media de 9.02 mg kg^{-1} . En el caso del níquel el valor medio se sitúa en 12.37 mg kg^{-1} , el máximo en 31.67 mg kg^{-1} y el mínimo en 6.24 mg kg^{-1} . El contenido en plomo oscila entre 11.64 y 35.78 mg kg^{-1} , siendo el valor medio de 18.21 mg kg^{-1} . Una vez más, el zinc es el elemento más abundante con una media de 38.81 mg kg^{-1} , un valor máximo de 63.90 mg kg^{-1} y un valor mínimo de 23.77 mg kg^{-1} . La desviación típica es alta en el cromo y el zinc y las distribuciones son no normales en todos los metales, excepto en el zinc. La muestra ES-114 constituye un valor extremo en el caso del cromo, níquel y plomo, y un valor atípico en el zinc (Figura 5.18).

Tabla 5.24. Estadísticos descriptivos de los metales pesados totales medidos en mg kg^{-1} en suelos forestales quemados.

	Cr T	Cu T	Ni T	Pb T	Zn T
N	5	5	5	5	5
Media	18.34	9.02	12.37	18.21	38.81
Mediana	13.10	8.55	8.07	14.88	38.21
Error típico de la media	7.81	1.04	4.87	4.45	6.92
Mínimo	5.76	6.31	6.24	11.64	23.77
Máximo	49.07	12.27	31.69	35.78	63.90
Desviación típica	17.47	2.32	10.89	9.95	15.46
Distribución ^a	No Normal	Normal	No Normal	No Normal	Normal

^a Test de Shapiro-Wilk

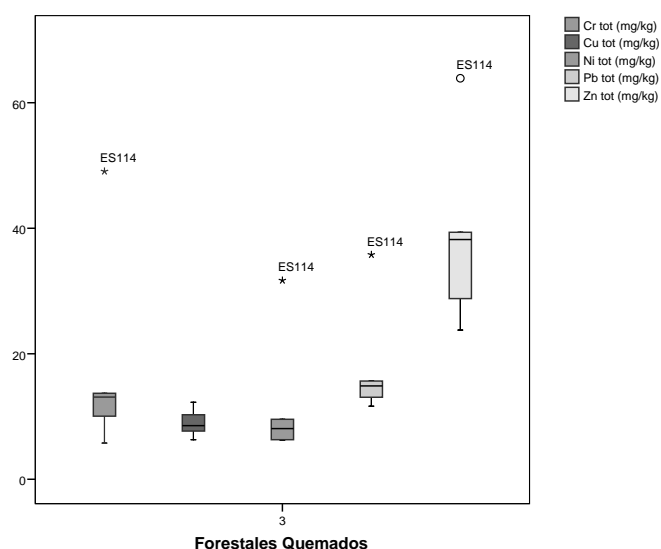


Figura 5.18. Diagrama de caja del contenido en metales pesados totales (Cr, Cu, Ni, Pb y Zn respectivamente, en mg kg^{-1}) en suelos forestales quemados.

5.3.4. Relaciones entre los contenidos de metales pesados totales

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el análisis de las correlaciones entre los contenidos totales de metales pesados, siguiendo el mismo procedimiento que en los metales extraíbles.

- **Suelos Agrícolas**

El cromo presenta una correlación positiva y altamente significativa (<0.01) con el níquel (Tabla 5.25). En el estudio del contenido de metales pesados en suelos agrícolas afectados por la zona minera de río Tinto (Galán y Romero, 2008), la mayor parte del contenido de cromo y níquel, se encontró en la fracción residual y asociados a óxidos de hierro. Además, los suelos agrícolas son los que mayor contenido en carbonatos presentan, por lo que es posible que estos metales se encuentren precipitados en forma de carbonatos. El plomo aparece asociado con el cobre y con el zinc de forma débil (<0.05). El cobre y el plomo son dos metales que proceden principalmente de las actividades antrópicas, mientras que en los suelos es frecuente encontrar el plomo y zinc asociados (Galán y Romero, 2008).

Tabla 5.25. Coeficientes de correlación entre los contenidos de metales pesados totales en suelos agrícolas.

	Cr T	Cu T	Ni T	Pb T	Zn T
Cr T	1				
Cu T	-0.270 ^a 0.350	1			
Ni T	0.820^{a**} 0.000	0.116 ^a 0.692	1		
Pb T	0.288 ^a 0.318	0.578^{a*} 0.030	0.314 ^a 0.274	1	
Zn T	-0.240 ^a 0.490	0.462 ^b 0.096	-0.327 ^a 0.253	0.556^{a*} 0.039	1

^aCoeficiente de Spearman. ^bCoeficiente de Pearson.

*Correlación significativa al nivel 0.05. **Correlación significativa al nivel 0.01.

- Suelos Forestales**

En suelos forestales, encontramos la misma correlación entre cromo y níquel (positiva y altamente significativa) y entre plomo y cobre (positiva y significativa al nivel 0.05) que en los suelos agrícolas, lo cual parece confirmar que estos metales comparten un origen común (Tabla 5.26). El níquel también muestra una correlación positiva con el zinc y el cobre. Estos tres metales actúan con la misma valencia (+2) y pueden competir por las posiciones de cambio en los coloides del suelo. Los oxihidróxidos de hierro y manganeso juegan un papel muy importante en la retención de metales pesados y en su inmovilización. Estos componentes del suelo, tienen una alta capacidad sorcitiva de metales divalentes, especialmente para el cobre y el plomo, y en menor extensión, para el zinc, cobalto, cromo y níquel (Galán y Romero, 2008).

Tabla 5.26. Coeficientes de correlación entre los contenidos de metales pesados totales en suelos agrícolas.

	Cr T	Cu T	Ni T	Pb T	Zn T
Cr T	1				
Cu T	0.467 ^a 0.174	1			
Ni T	0.855^{a**} 0.002	0.733^{a*} 0.016	1		
Pb T	0.479 ^a 0.162	0.782^{a*} 0.008	0.588^a 0.074	1	
Zn T	0.430 ^a 0.214	0.550^b 0.099	0.648^{a*} 0.043	0.285^a 0.425	1

^aCoeficiente de Spearman. ^bCoeficiente de Pearson.

*Correlación significativa al nivel 0.05. **Correlación significativa al nivel 0.01.

5.4. Relaciones entre las variables edáficas y los contenidos extraíbles de metales pesados

• Suelos Agrícolas

En los suelos agrícolas se ha obtenido una correlación débil (<0.05) y negativa entre el calcio y el contenido extraíble de los metales cromo, cobre y zinc (Tabla 5.27). A pHs alcalinos, estos metales quedan adsorbidos y no disponibles para las plantas, mientras que otros cationes como el calcio son dominantes en el complejo de cambio. A pHs ácidos la disponibilidad de estos metales aumenta y, nutrientes como el calcio pueden ser deficientes (Navas, 2003). Los suelos de la zona de estudio presentan un $\text{pH} > 7$, por tanto, el calcio no es deficiente, de hecho es el catión dominante en el complejo de cambio. Los coeficientes de correlación negativos que se obtienen entre algunos metales, el calcio, la CIC y la arcilla, indica la dominancia del calcio en las posiciones de intercambio.

Tabla 5.27. Coeficientes de correlación entre los contenidos de metales pesados extraíbles y las variables edáficas de los suelos agrícolas.

	Cr extra	Cu extra	Pb extra	Zn extra
pH _{H2O}	-0.262 0.366	0.165 0.573	0.427 0.128	-0.053 0.858
CE	0.351 0.219	-0.134 0.648	-0.314 0.274	-0.020 0.946
Carbonatos	-0.245 0.399	0.081 0.782	0.407 0.149	-0.213 0.464
Na	0.477 0.085	-0.090 0.759	-0.086 0.771	0.160 0.584
K	-0.375 0.187	-0.125 0.670	-0.068 0.817	-0.156 0.594
Mg	0.117 0.691	-0.015 0.958	0.165 0.573	0.099 0.737
Ca	-0.694* 0.005	-0.565* 0.035	-0.323 0.260	-0.596* 0.025
CIC	-0.653* 0.011	-0.569* 0.034	-0.332 0.246	-0.508 0.064
MO	-0.097 0.743	-0.152 0.605	-0.037 0.899	0.095 0.748
Arcilla	-0.536* 0.048	-0.301 0.296	0.015 0.958	-0.297 0.303
Limo	-0.433 0.122	-0.130 0.659	0.068 0.817	-0.525 0.054
Arena	0.526 0.053	0.187 0.523	-0.042 0.887	0.402 0.154

*Correlación significativa al nivel 0.05. Todas las correlaciones se han realizado mediante el Coeficiente de Spearman.

- **Suelos Forestales**

No se han obtenido correlaciones significativas entre la fracción extraíble de metales pesados y las variables edáficas de los suelos forestales, lo cual parece sugerir que los contenidos extraíbles en la zona de estudio proceden mayoritariamente de las actividades humanas contaminantes (Tabla 5.28). Esta conclusión está en consonancia con otros estudios (Ma et al., 1997; Chen et al., 1999).

Tabla 5.28. Coeficientes de correlación entre los contenidos de metales pesados extraíbles y las variables edáficas de los suelos forestales.

	Cu extra	Pb extra	Zn extra
pH _{H2O}	-0.188 0.603	-0.127 0.726	-0.164 0.651
CE	0.539 0.108	-0.115 0.751	0.588 0.074
Carbonatos	-0.188 0.603	-0.030 0.934	-0.273 0.446
Na	-0.018 0.960	0.091 0.803	0.018 0.960
K	0.370 0.293	0.273 0.446	0.067 0.855
Mg	0.115 0.751	0.103 0.777	0.042 0.907
Ca	-0.042 0.907	0.285 0.425	-0.067 0.855
CIC	-0.042 0.907	0.285 0.425	-0.067 0.855
MO	0.212 0.556	0.164 0.651	0.285 0.425
Arcilla	0.212 0.556	0.261 0.467	0.115 0.751
Limo	0.152 0.676	0.345 0.328	0.042 0.907
Arena	-0.091 0.803	-0.382 0.276	-0.018 0.960

Todas las correlaciones se han realizado mediante el Coeficiente de Spearman.

Dado que los resultados del análisis de correlación, en algunos casos, indican la existencia de correlaciones estadísticamente significativas en función del porcentaje de arcilla, se han realizado los análisis estadísticos pertinentes, para ver si existen diferencias en el contenido de metales, tanto totales como extraíbles, en función de la clase textural a la que pertenezcan las muestras. En función de los resultados obtenidos sobre la composición textural de las muestras de suelo analizadas, se diferencian cuatro clases:

- Clase 1: Franco-arcillo-limosa (Fr-Ac-Li); 11 muestras
- Clase 2: Franco-arcillosa (Fr-Ac); 7 muestras
- Clase 3: Arcillosa (Ac); 4 muestras
- Clase 4: Arcillo-limosa (Ac-Li); 2 muestras

Debido al bajo número de muestras correspondiente a la clase 4, se ha agrupado en una sola clase los suelos de textura más fina (arcillosa y arcillo-limosa), correspondientes a las clases 3 y 4.

Como se observa en la Tabla 5.29, los contenidos medios de metales pesados extraíbles son bastante similares en las tres clases texturales.

Tabla 5.29. Valores medios de los contenidos extraíbles de metales pesados en los suelos de la cuenca del Turia en función de la clase textural.

Extraíbles (mg kg ⁻¹)	Clase textural		
	Fr-Ac-Li	Fr-Ac	(Ac) + (Ac-Li)
Cr	0.62	0.68	0.62
Cu	3.37	5.77	3.05
Pb	6.78	7.70	6.19
Zn	7.86	7.79	6.73

En la Tabla 5.30 se muestran los estadísticos descriptivos de los contenidos extraíbles de metales pesados en función de la clase textural.

Tabla 5.30. Estadísticos descriptivos de los contenidos de metales pesados extraíbles en función de la clase textural.

		Cr	Cu	Pb	Zn
Clase textural		Contenido Extraíble (mg kg ⁻¹)			
Fr-Ac-Li	N	11	11	11	11
	Media	0.62	3.37	6.78	7.86
	Mediana	0.66	2.00	4.27	5.70
	Error típ. de la media	0.03	0.81	2.77	1.92
	Mínimo	0.48	1.40	2.00	2.75
	Máximo	0.74	8.81	34.29	24.38
	Desv. típ.	0.11	2.70	9.17	6.37
Fr-Ac	N	7	7	7	7
	Media	0.68	5.77	7.70	7.79
	Mediana	0.66	6.41	5.17	10.57
	Error típ. de la media	0.04	1.31	2.58	1.69
	Mínimo	0.48	1.06	3.73	1.94
	Máximo	0.83	10.89	22.99	12.59
	Desv. típ.	0.11	3.47	6.82	4.47

(Ac) + (Ac-Li)	N	6	6	6	6
	Media	0.62	3.05	6.19	6.73
	Mediana	0.53	2.25	3.75	4.64
	Error típ. de la media	0.10	0.96	1.86	2.52
	Mínimo	0.40	1.51	2.84	1.97
	Máximo	0.96	7.69	12.64	18.90
	Desv. típ.	0.24	2.34	4.55	6.18

5.5. Relaciones entre las variables edáficas y los contenidos totales de metales pesados

• Suelos Agrícolas

En la Tabla 5.31 se muestran las correlaciones obtenidas entre los metales pesados totales y las variables edáficas de los suelos agrícolas. La capacidad de intercambio catiónico presenta una correlación positiva y altamente significativa (<0.01) con el cromo. Para el resto de metales, la ausencia de correlación con la CIC parece indicar que las concentraciones de éstos en el suelo no se encuentran reguladas por los procesos de intercambio catiónico. El contenido en carbonatos presenta una correlación positiva y significativa al nivel 0.05 con Cr, Ni y Pb, lo cual parece indicar que parte de estos metales se encuentran asociados a los carbonatos. Cromo y níquel presentan una correlación positiva y altamente significativa con la arcilla, lo cual muestra la elevada participación de ésta en los procesos de adsorción de estos metales. Para el resto de elementos, la falta de correlación obtenida indica una menor proporción de metales pesados adsorbibles y, posiblemente una mayor abundancia de las formas precipitadas. De hecho, los contenidos de Pb, Cu y Zn estarían principalmente relacionados con aportes procedentes de actividades antrópicas, tal y como quedó señalado en epígrafes anteriores. Las escasas correlaciones de estos tres metales con las variables edáficas, pueden ser debidas a que Pb, Cu y Zn permanecen en las formas disponibles en estos suelos agrícolas (Micó et al., 2006).

Por otro lado, cromo y níquel también se correlacionan de forma positiva con el limo y, de forma negativa y altamente significativa con la arena, lo cual es lógico dada la escasa participación de ésta en los procesos de adsorción (Galán y Romero, 2008). Estos dos metales además, presentan una elevada correlación (<0.01) positiva con el potasio. Algunos fertilizantes potásicos como la sal potásica o los fertilizantes con NPK pueden contener importantes cantidades de estos metales, los cuales pueden quedar retenidos en las estructuras de los minerales silicatados (Wilcke y Döhler, 1995). Del mismo modo, la correlación (positiva y con un nivel de significación <0.05) que se obtiene entre el zinc y magnesio, puede deberse al empleo de fertilizantes magnésicos con contenidos residuales en zinc (Tisdale et al., 1991). De acuerdo con Burt et al. (2003), los metales pesados de origen antrópico pueden ser más móviles que los metales litogénicos como el Ni y el Cr. Esto podría constituir un riesgo para la salud humana a través de la cadena alimenticia y debería ser investigado en los suelos agrícolas de la zona de estudio, especialmente en los puntos en que se encontraron los niveles más altos.

Tabla 5.31. Coeficientes de correlación entre los contenidos de metales pesados totales y las variables edáficas de los suelos agrícolas.

	Cr T	Cu T	Ni T	Pb T	Zn T
pH _{H2O}	-0.161 ^a 0.583	0.120 ^b 0.682	0.055 ^a 0.852	0.286 ^a 0.322	0.040 ^b 0.891
CE	0.253 ^a 0.383	-0.130 ^a 0.659	0.086 ^a 0.771	-0.187 ^a 0.523	0.134 ^a 0.648
Carbonatos	0.565^{a*} 0.035	0.234 ^b 0.422	0.596^{a*} 0.025	0.618^{a*} 0.019	0.227 ^b 0.435
Na	-0.116 ^a 0.692	0.103 ^a 0.725	-0.275 ^a 0.342	0.134 ^a 0.648	0.679^{a**} 0.008
K	0.824^{a**} 0.000	-0.023 ^b 0.937	0.815^{a**} 0.000	0.169 ^a 0.563	-0.229 ^b 0.432
Mg	-0.033 ^a 0.911	0.266 ^b 0.357	-0.099 ^a 0.737	0.310 ^a 0.281	0.557^{b*} 0.039
Ca	0.793^{a**} 0.001	-0.442 ^a 0.114	0.530 ^a 0.051	0.209 ^a 0.474	-0.178 ^a 0.543
CIC	0.758^{a**} 0.002	-0.468 ^a 0.091	0.468 ^a 0.091	0.178 ^a 0.543	-0.130 ^a 0.659
MO	0.275 ^a 0.342	-0.018 ^b 0.952	0.138 ^a 0.637	0.130 ^a 0.659	0.164 ^b 0.574
Arcilla	0.895^{a**} 0.000	-0.222 ^a 0.446	0.723^{a**} 0.003	0.358 ^a 0.208	-0.068 ^a 0.817
Limo	0.662^{a**} 0.010	0.001 ^b 0.997	0.626^{a*} 0.017	0.477 ^a 0.085	-0.072 ^b 0.807
Arena	-0.789^{a**} 0.001	0.143 ^b 0.627	-0.675^{a**} 0.008	-0.437 ^a 0.118	0.021 ^b 0.943

^aCoeficiente de Spearman. ^bCoeficiente de Pearson.

*Correlación significativa al nivel 0.05. **Correlación significativa al nivel 0.01.

• Suelos Forestales

En los suelos forestales se obtiene una correlación positiva y con un nivel de significación inferior a 0.05 entre los metales pesados y los nutrientes (Tabla 5.32). El calcio se presenta correlacionado de forma positiva al nivel 0.05 con el cromo, el cobre y el níquel. Esto puede ser debido a la formación de compuestos metálicos con el calcio presente en la solución del suelo. La forma común del cromo en el suelo es CrO_4^{2-} (Galán y Romero, 2008), la cual según el diagrama de equilibrio Eh/pH (Pourbaix, 1963) se presenta en el suelo cuando el pH es alcalino y el medio es oxidante. La principal especie mineralógica de Cr (VI) es el cromato de calcio o cromatita (CaCrO_4) (Reyes Gutiérrez et al., 2009). Esta correlación entre el cromo y el calcio también se da en suelos agrícolas. Las correlaciones positivas y significativas que se han obtenido del cromo y del níquel con el sodio, podrían indicar la existencia de procesos de contaminación antrópica.

El zinc y el sodio también aparecen correlacionados tanto en suelos agrícolas como en forestales, lo cual parece indicar un origen común. La capacidad de intercambio catiónico y la arcilla presentan una correlación positiva (<0.05) con cromo, cobre y níquel, lo cual sugiere que la disponibilidad de estos metales puede explicarse en parte por los procesos de intercambio catiónico. Así mismo, níquel y zinc se correlacionan de la misma manera con la materia orgánica, lo cual indica que estos dos metales pueden presentarse en los suelos forestales estudiados formando complejos con ligandos orgánicos muy estables. Varios autores han encontrado que altos contenidos en materia orgánica disminuyen la concentración de metales pesados en solución. Este efecto es atribuido a la elevada capacidad de intercambio catiónico que posee la materia orgánica y a su capacidad de formar quelatos complejos con los metales (Basta et al., 1999; Walker et al., 2003; Karaca, 2004; Brown et al., 2005). Por otro lado, las correlaciones encontradas entre algunos metales pesados (cromo, zinc y níquel) con el limo, sugieren que estos metales se encuentran adheridos en fracciones coloidales del suelo de tamaño limo. Como se ha visto en epígrafes anteriores, las correlaciones negativas entre los metales pesados y la arena son debidas a la escasa capacidad de ésta en los procesos de retención de metales. Grandes contenidos de arena pueden favorecer la movilización de estos elementos a lo largo del perfil del suelo (Galán y Romero, 2008).

Tabla 5.32. Coeficientes de correlación entre los contenidos de metales pesados totales y las variables edáficas de los suelos forestales.

	Cr T	Cu T	Ni T	Pb T	Zn T
pH _{H2O}	0.406 ^a 0.244	-0.100 ^b 0.784	0.103 ^a 0.777	0.418 ^a 0.229	-0.145 ^b 0.690
CE	-0.224 ^a 0.533	-0.188 ^a 0.603	-0.479 ^a 0.162	-0.273 ^a 0.446	0.067 ^a 0.855
Carbonatos	-0.261 ^a 0.467	0.064 ^b 0.860	-0.212 ^a 0.556	0.079 ^a 0.829	-0.406 ^b 0.244
Na	0.806^{a**} 0.005	0.564 ^a 0.090	0.818^{a**} 0.004	0.309 ^a 0.385	0.661^{a*} 0.038
K	-0.079 ^a 0.829	0.196 ^b 0.587	-0.091 ^a 0.803	0.418 ^a 0.229	0.034 ^b 0.925
Mg	-0.127 ^a 0.726	-0.053 ^b 0.884	-0.382 ^a 0.276	0.285 ^a 0.425	-0.549 ^b 0.100
Ca	0.745^{a*} 0.013	0.709^{a*} 0.022	0.745^{a*} 0.013	0.515 ^a 0.128	0.418 ^a 0.229
CIC	0.745^{a*} 0.013	0.709^{a*} 0.022	0.745^{a*} 0.013	0.515 ^a 0.128	0.418 ^a 0.229
MO	0.552 ^a 0.098	0.426 ^b 0.220	0.661^{a*} 0.038	0.394 ^a 0.260	0.716^{b*} 0.020
Arcilla	0.661^{a*} 0.038	0.709^{a*} 0.022	0.758^{a*} 0.011	0.345 ^a 0.328	0.600 ^a 0.067
Limo	0.745^{a*} 0.013	0.584 ^b 0.076	0.855^{a**} 0.002	0.539 ^a 0.108	0.657^{b*} 0.039
Arena	-0.758^{a*} 0.011	-0.601 ^b 0.066	-0.879 ^a 0.001	-0.479 ^a 0.162	-0.711^{b*} 0.021

^aCoeficiente de Spearman. ^bCoeficiente de Pearson.

*Correlación significativa al nivel 0.05. **Correlación significativa al nivel 0.01.

En cuanto a la relación entre la clase textural y contenido total de metales pesados, y de forma análoga a lo presentado en el epígrafe anterior (5.4), se observan diferencias estadísticamente significativas en los contenidos totales de Cr, Ni y Zn en función de las clases texturales consideradas (Tabla 5.33). Los mayores contenidos de estos tres metales corresponden a la clase 3 (arcillosa y arcillo-limosa), con valores medios de 33.51, 17.53 y 63.09 mg kg⁻¹ para Cr, Ni y Zn, respectivamente. Los niveles menores se han obtenido para los suelos de textura más gruesa (franco-arcillo-limosa), con concentraciones medias de 14.34 mg kg⁻¹ de Cr, 10.28 mg kg⁻¹ de Ni, y 47 mg kg⁻¹ de Zn. Aunque para el resto de metales estudiados no se observan diferencias estadísticamente significativas en función de la clase textural, en los casos del Pb total y de Cu total, los mayores niveles corresponden a la clase franco-arcillosa, con 22.48 y 17.72 mg kg⁻¹, respectivamente.

Tabla 5.33. Valores medios de los contenidos totales de metales pesados en los suelos de la cuenca del Turia en función de la clase textural.

Totales (mg kg ⁻¹)	Clase textural		
	Fr-Ac-Li	Fr-Ac	(Ac) + (Ac-Li)
Cr ^a	14.34 a	20.51 ab	33.51 b
Cu	13.43	17.72	14.76
Ni ^a	10.28 a	15.17 ab	17.53 b
Pb	19.23	22.48	21.08
Zn ^a	47.00 a	52.42 ab	63.10 b

^a Diferentes letras en una fila indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre la clase textural del suelo mediante el test no paramétrico de Kruskal-Wallis y U de Mann-Whitney.

A continuación, se presentan los estadísticos descriptivos de los contenidos totales de metales pesados en función de la clase textural (Tabla 5.34).

Tabla 5.34. Estadísticos descriptivos de los contenidos de metales pesados totales en función de la clase textural.

		Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Clase textural		Contenido Total (mg kg ⁻¹)				
Fr-Ac-Li	N	11	11	11	11	11
	Media	14.34	13.44	10.28	19.23	47.00
	Mediana	13.10	10.28	10.32	13.42	39.36
	Error típ. de la media	2.04	2.34	1.00	6.50	7.25
	Mínimo	5.76	6.31	6.24	8.85	23.77
	Máximo	25.38	30.59	15.92	83.88	102.62
	Desv. típ.	6.77	7.77	3.30	21.55	24.06

Fr-Ac	N	7	7	7	7	7
	Media	20.51	17.72	15.17	22.48	52.42
	Mediana	21.22	17.82	10.61	19.48	56.53
	Error típ. de la media	4.02	2.27	2.81	4.83	5.60
	Mínimo	9.98	8.55	9.55	12.22	33.96
	Máximo	35.53	25.54	28.60	49.51	71.79
	Desv. típ.	10.64	6.01	7.42	12.77	14.81
(Ac) + (Ac-Li)	N	6	6	6	6	6
	Media	33.51	14.76	17.53	21.08	63.10
	Mediana	31.10	12.15	15.20	18.20	57.80
	Error típ. de la media	4.04	2.96	2.96	3.57	4.81
	Mínimo	19.79	10.93	11.46	12.50	55.70
	Máximo	49.07	29.50	31.69	35.78	86.44
	Desv. típ.	9.89	7.24	7.26	8.75	11.79

Los siguientes diagramas de caja representan gráficamente el contenido total de Cr, Ni y Zn en función de la clase textural (Figuras 5.19, 5.20, 5.21). Como se ha dicho anteriormente, los mayores contenidos de estos tres metales corresponden a la clase textural 3 (arcillosa y arcillo-limosa). En esta clase textural, Ni y Zn presentan dos valores extremos que son los correspondientes a las muestras ES-114 y ES-101, respectivamente. Asimismo, la muestra ES-8 constituye un valor atípico en la clase textural franco-arcillo-limosa del Zn.

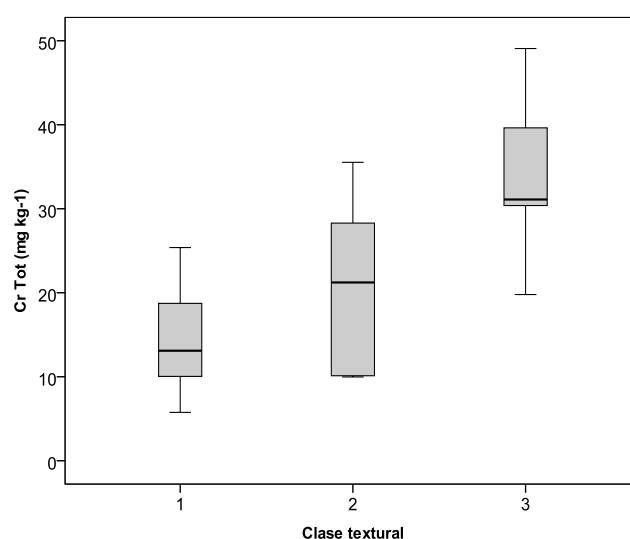


Figura 5.19. Diagrama de caja para el contenido total de cromo (mg kg^{-1}) en función de la clase textural (1) franco-arcillo-limosa, (2) franco-arcillosa, (3) arcillosa y arcillo-limosa.

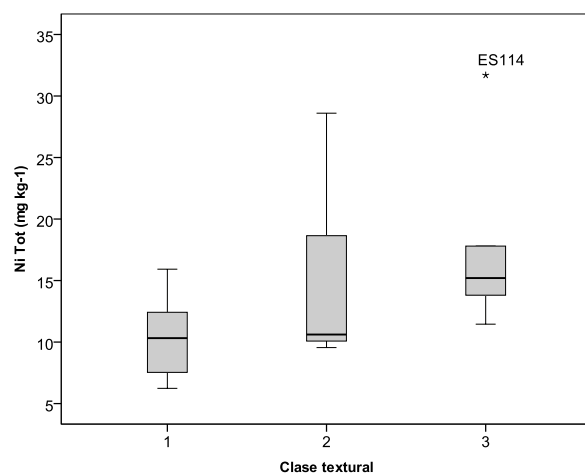


Figura 5.20. Diagrama de caja para el contenido total de níquel (mg kg^{-1}) en función de la clase textural (1) franco-arcillo-limosa, (2) franco-arcillosa, (3) arcillosa y arcillo-limosa.

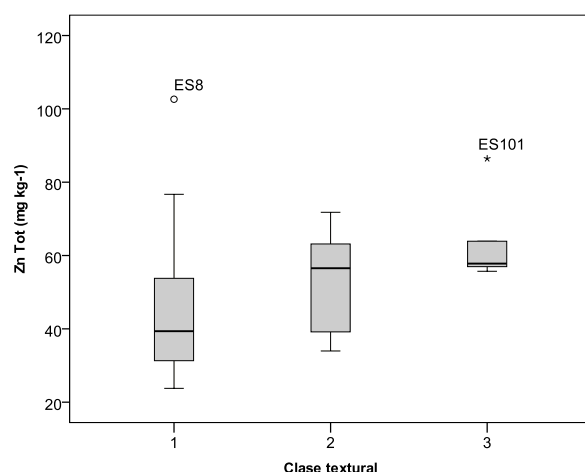


Figura 5.21. Diagrama de caja para el contenido total de zinc (mg kg^{-1}) en función de la clase textural (1) franco-arcillo-limosa, (2) franco-arcillosa, (3) arcillosa y arcillo-limosa.

5.6. Índices de movilidad relativa y biodisponibilidad de metales pesados

La concentración total de los metales pesados se encuentra repartida en distintas fracciones o especies químicas (Scancar et al. 2000, citado en González Flores et al., 2009) y, constituye un valor muy útil como índice global de contaminación (McBride, 1995, citado en Cuevas y Walter, 2011). Sin embargo, resulta un criterio insuficiente para evaluar el verdadero riesgo, debido a que la movilidad de los metales pesados y su biodisponibilidad para las plantas depende de la especie química en la que se encuentren (Scancar et al., 2000, citado en González Flores et al., 2009).

La movilidad relativa de los elementos traza en el suelo es de suma importancia en cuanto a su disponibilidad y su potencial para lixiviarse a través del perfil del suelo al agua subterránea y difiere de si su origen es natural o antrópico (Karczewska, 1996; Ma y Uren, 1998; Wilcke et al., 1998; Burt et al., 2003, citados en Solano Marín, 2005) y, dentro de este último, al tipo de fuente antrópica (Davis et al., 1994; Griffin, 1991; Burt et al., 2003, citados en Solano Marín, 2005). La toxicidad de los metales depende no sólo de su concentración, sino también de su movilidad y reactividad con otros componentes del ecosistema (Abollino et al., 2002, citado en Solano Marín, 2005). Tradicionalmente, el método empleado para llevar a cabo los estudios de movilización de metales pesados y biodisponibilidad se basa en los estudios de especiación, a través de métodos de fraccionamiento operacional como son las extracciones químicas selectivas, simples y/o secuenciales, ya que la determinación directa es casi imposible (Van Herreweghe et al., 2003, citado en Solano Marín, 2005; Cabrera et al., 2007). Sin embargo, los métodos basados en la extracción secuencial con distintos extractantes, además de tediosos, tienen muchos inconvenientes (Adriano et al., 2004, citado en Cabrera et al., 2007).

Por otro lado, en los métodos de extracción simple se utilizan ácidos, agentes quelantes o disoluciones salinas, tamponadas o sin tamponar, para estimar la fitodisponibilidad. Estos métodos intentan extraer los elementos solubles e intercambiables, e imitar la acción de los exudados de las raíces implicados en los mecanismos de importación de la planta (Cabrera et al., 2007). Muchos extractantes han sido recomendados para el uso como índices de fitodisponibilidad. La mayoría de los métodos están basados en el establecimiento de una correlación significativa entre el contenido extraíble del metal pesado y el contenido del metal en la planta. Aunque tales comparaciones no reflejan los procesos del suelo que controlan la fracción fitodisponible, ni los mecanismos por los que la planta absorbe el metal, las fuertes correlaciones entre los contenidos extraíbles de metales y los contenidos de metales en las plantas, han permitido aceptar estos métodos como índices de fitodisponibilidad o biodisponibilidad para las plantas (Krishnamurti et al., 2000).

En el presente trabajo, el término '*índice de movilidad relativa*' hace referencia al cociente entre la concentración extraíble y la concentración total del metal pesado estudiado. Este índice es un indicador de la cantidad de metal que quedaría disponible para su absorción por la vegetación (Micó, 2005) y, además, del riesgo ambiental que supone la presencia de un metal en el suelo. Por otro lado, cuando se habla de '*índice de biodisponibilidad*' de un elemento para las plantas nos referimos a la cantidad extraíble de ese elemento, utilizando para su determinación el agente quelante EDTA 0.05 M, método recomendado por el Community Bureau of Reference (BCR) (Quevauviller et al., 1999, citado en Cabrera et al., 2007). Este agente quelante ofrece un buen ajuste con la fracción extraíble por las plantas y ha sido utilizado en trabajos previos como índice de biodisponibilidad para las plantas (Madejón et al., 2002; Perez de Mora et al., 2006, citados en Cabrera et al., 2007).

En la Tabla 5.35 se presentan los resultados correspondientes al índice de movilidad relativa y biodisponibilidad de los metales pesados en función del uso del suelo. Los elementos más móviles son el plomo y el cobre para los tres usos. En suelos agrícolas y para estos mismos metales, se obtienen los valores de movilidad más altos, lo que refleja la influencia de las prácticas agrícolas en el contenido extraíble de los mismos, dada su presencia en la composición de fertilizantes y productos fitosanitarios. No obstante, en suelos forestales quemados se obtiene un índice de movilidad para el plomo próximo al que se da en suelos agrícolas. Como se ha comentado anteriormente, esto puede ser debido a la presencia de este elemento en las cenizas y/o a la

liberación de las fracciones de plomo unidas a la materia orgánica, tras la combustión de la misma durante el incendio. En cuanto a su biodisponibilidad, los metales pesados que pueden ser absorbidos más fácilmente por la vegetación son el plomo, el zinc y, en menor medida, el cobre. Es importante señalar que, cobre y zinc son considerados nutrientes esenciales para el crecimiento de la vegetación, pero el plomo es contaminante. En suelos agrícolas, la secuencia de biodisponibilidad es $Pb > Zn > Cu > Cr$. Esta misma secuencia ha sido descrita por Gimeno-García (1993) en arrozales del Parque Natural de l'Albufera de Valencia y por Peris et al. (2007) en cultivos de la provincia de Castellón. Por otro lado, el cromo es uno de los metales más abundantes respecto a su contenido total, cuyos valores medios son de 22.40, 19.43 y 18.34 $mg\ kg^{-1}$ para el uso agrícola, forestal y forestal quemado, respectivamente. No obstante, como se indica en la Tabla 5.35, es el elemento de menor movilidad y biodisponibilidad, por lo que no se encuentra fácilmente biodisponible para la vegetación.

Tabla 5.35. Orden de movilidad relativa (relación extraíble/total) y de biodisponibilidad de metales pesados en función del uso del suelo.

Movilidad (%)				
	Pb >	Cu >	Zn >>	Cr
Agrícola	35.05	27.71	13.80	2.64
Forestal	27.54	23.67	15.44	3.60
Forestal Quemado	32.56	22.62	15.28	3.87
Biodisponibilidad ($mg\ kg^{-1}$)				
	Pb >	Zn >	Cu >>	Cr
Agrícola	8.15	8.00	5.19	0.59
	Zn >	Pb >	Cu >>	Cr
Forestal	7.93	4.34	2.58	0.70
	Pb =	Zn >	Cu >	Cr
Forestal Quemado	5.93	5.94	2.04	0.71

5.7. Distribución espacial de los metales pesados en la cuenca del río Turia

A continuación se representan gráficamente los índices de biodisponibilidad y movilidad y, el contenido total de metales pesados en la cuenca del Turia. En cada uno de los mapas, se incluye un gráfico donde se representa la variación espacial del parámetro estudiado a lo largo de la trayectoria del curso del Turia, desde la cabecera hasta su desembocadura (en los gráficos se denomina como código de cabecera, cuyo rango de valores es de 1 a 24). El número 1 corresponde a la primera muestra tomada en la cabecera y es el punto de muestreo más septentrional de la

cuenca. Así mismo, el número 24 corresponde a la última muestra tomada en la cuenca y constituye el punto de muestreo más meridional, que se sitúa en la llanura aluvial.

5.7.1. Índice de Biodisponibilidad

Como puede observarse en las Figuras 5.22 y 5.23, la biodisponibilidad del cobre es máxima en aquellos puntos de muestreo posteriores a los núcleos de población y en general, aumenta hacia la zona de desembocadura dado que es en ésta donde domina el uso agrícola y por tanto, la utilización de fitosanitarios con importantes contenidos en cobre. En el caso del cromo, la fracción biodisponible es inferior a 1 mg kg^{-1} en toda la cuenca (Figuras 5.24 y 5.25). El plomo se presenta en general, en concentraciones inferiores a 15 mg kg^{-1} , sin embargo se produce un destacable aumento en los campos agrícolas a la salida de Teruel y en la zona de desembocadura donde alcanza concentraciones que oscilan entre 30 y 45 mg kg^{-1} (Figuras 5.26 y 5.27). En cuanto al zinc, la mayoría de las muestras presentan concentraciones inferiores a 10 mg kg^{-1} , sin embargo las concentraciones aumentan a medida que nos acercamos a la llanura aluvial (Figura 5.28 y 5.29).

En términos generales, se puede decir que el cromo y el plomo se distribuyen uniformemente por toda la cuenca y, el cobre y el zinc, incrementan su biodisponibilidad en la zona de desembocadura correspondiente a la llanura aluvial del río Turia.

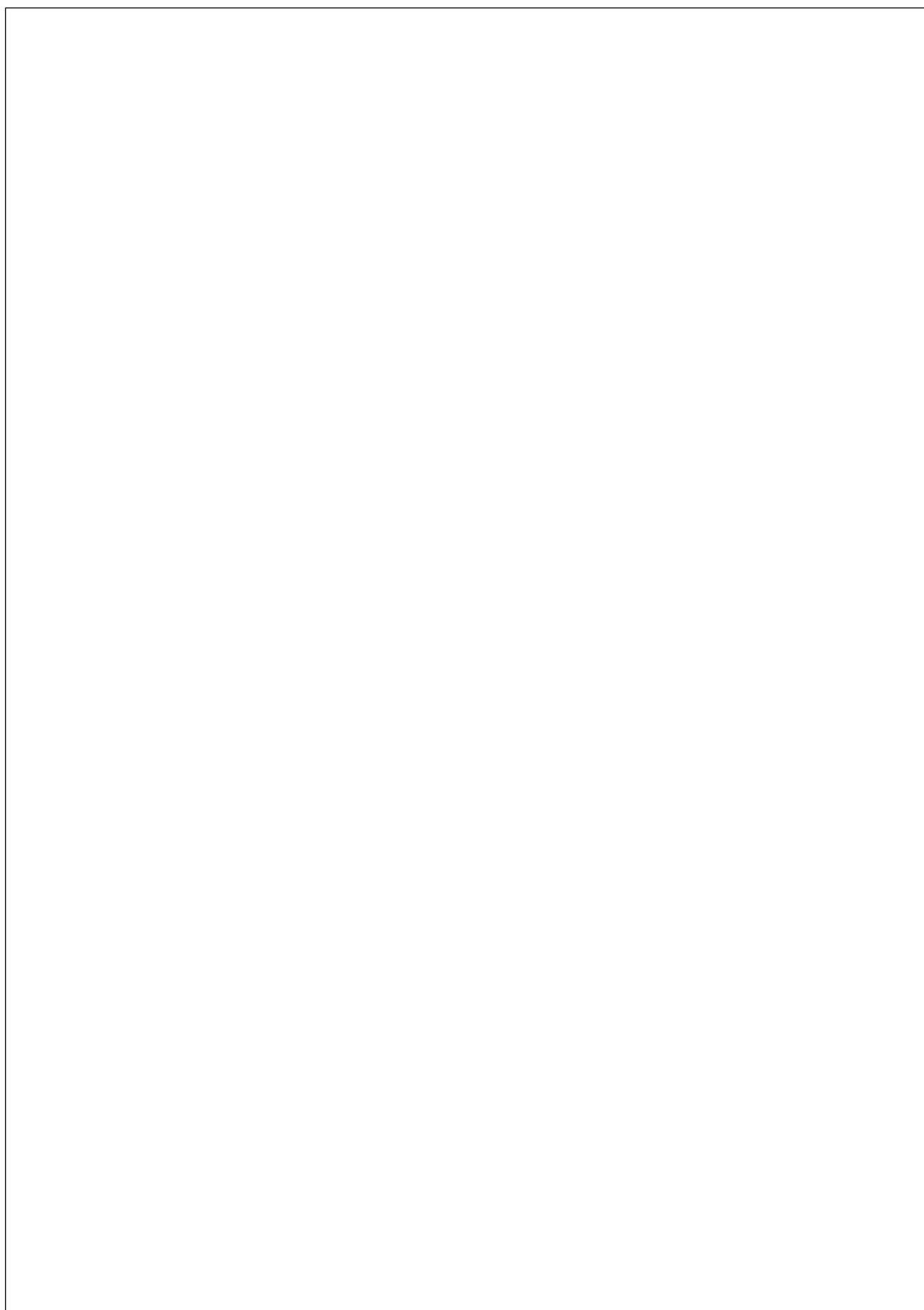


Figura 5.22. Distribución espacial del índice de biodisponibilidad del cobre
(Fuente: Elaboración propia).

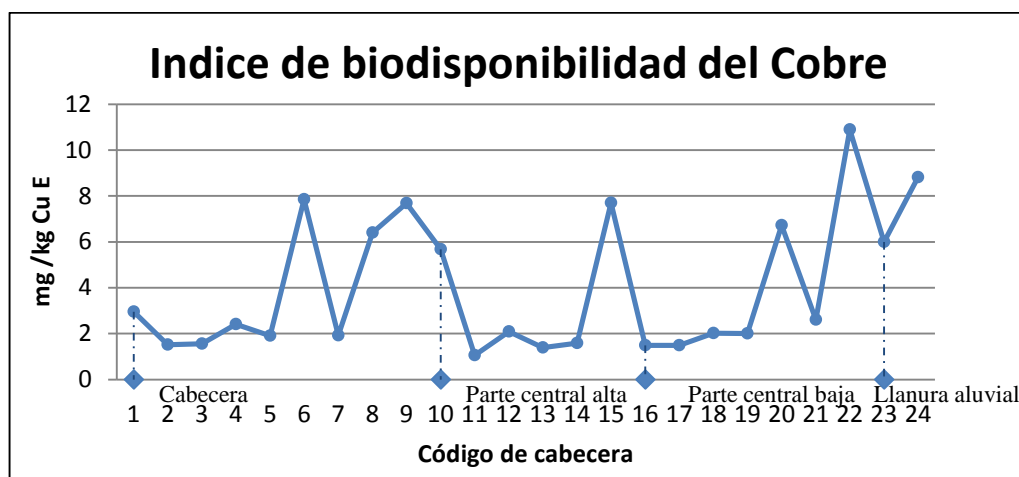


Figura 5.23. Evolución del índice de biodisponibilidad del cobre a lo largo de la cuenca del río Turia
(Fuente: Elaboración propia).

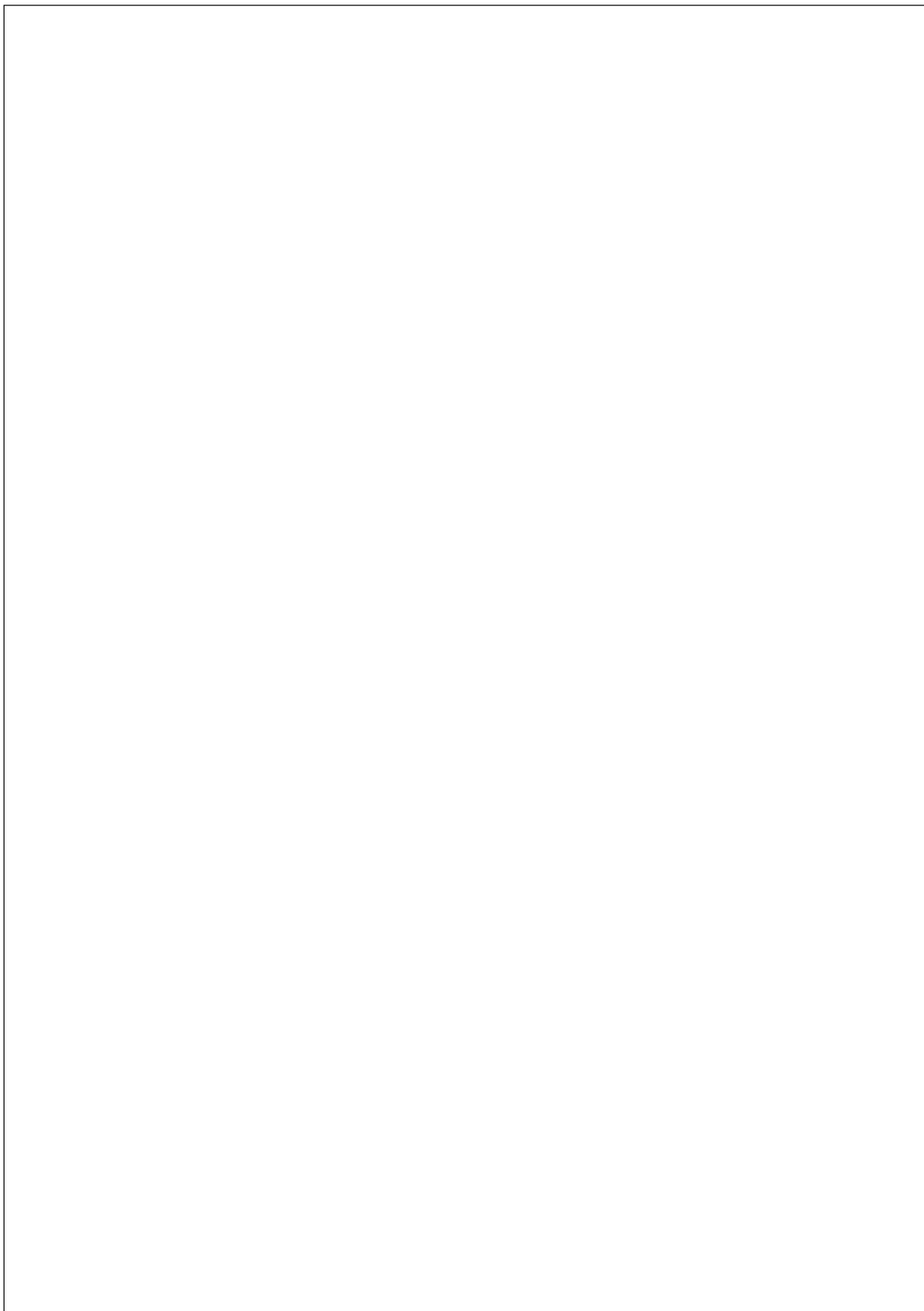


Figura 5.24. Distribución espacial del índice de biodisponibilidad del cromo
(Fuente: Elaboración propia).

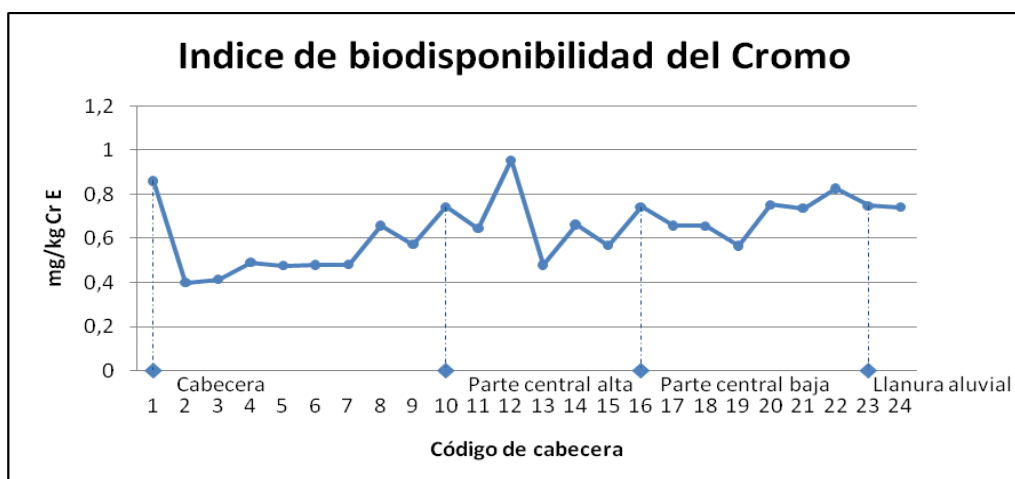


Figura 5.25. Evolución del índice de biodisponibilidad del cromo a lo largo de la cuenca del río Turia
(Fuente: Elaboración propia).

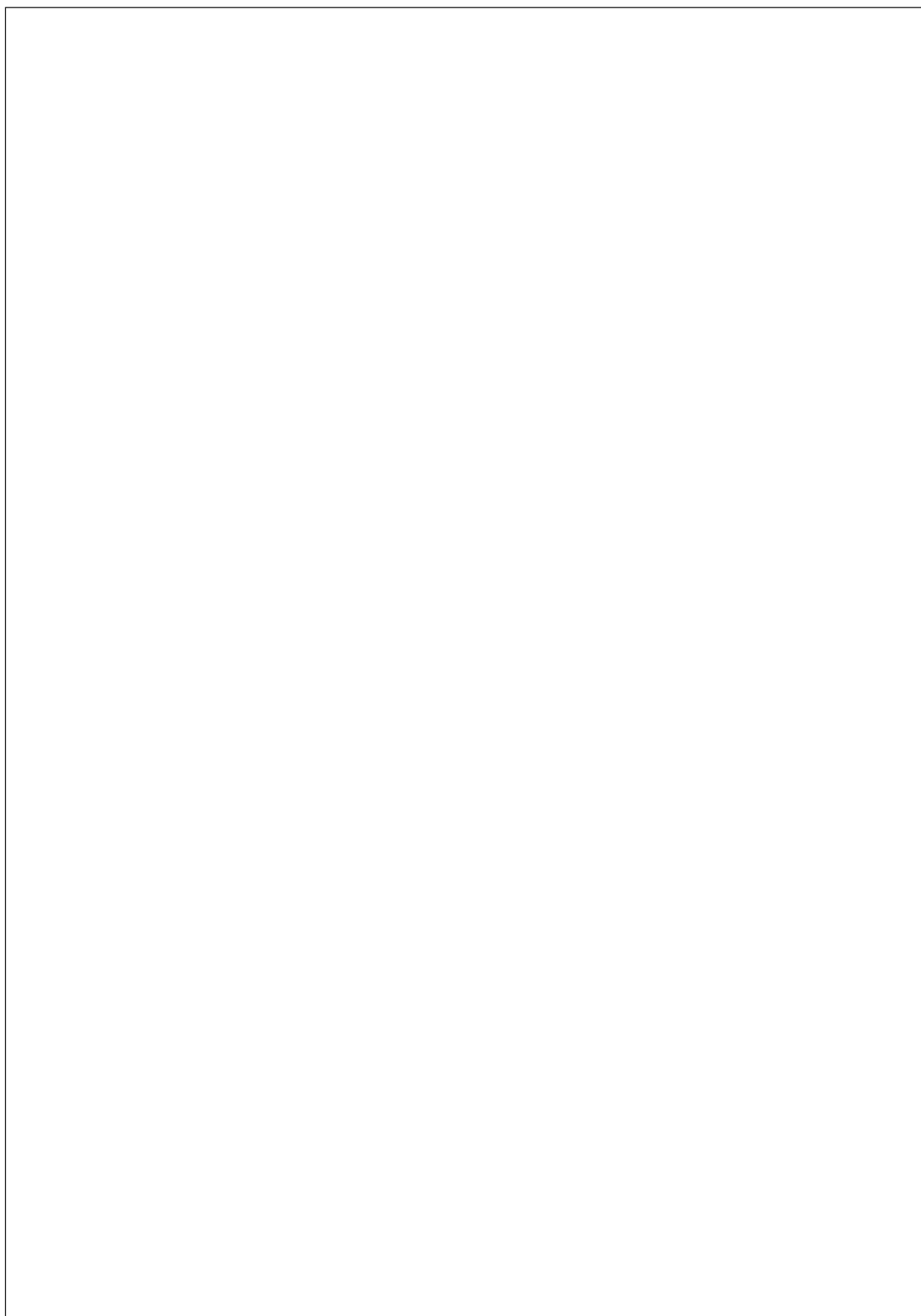


Figura 5.26. Distribución espacial del índice de biodisponibilidad del plomo
(Fuente: Elaboración propia).

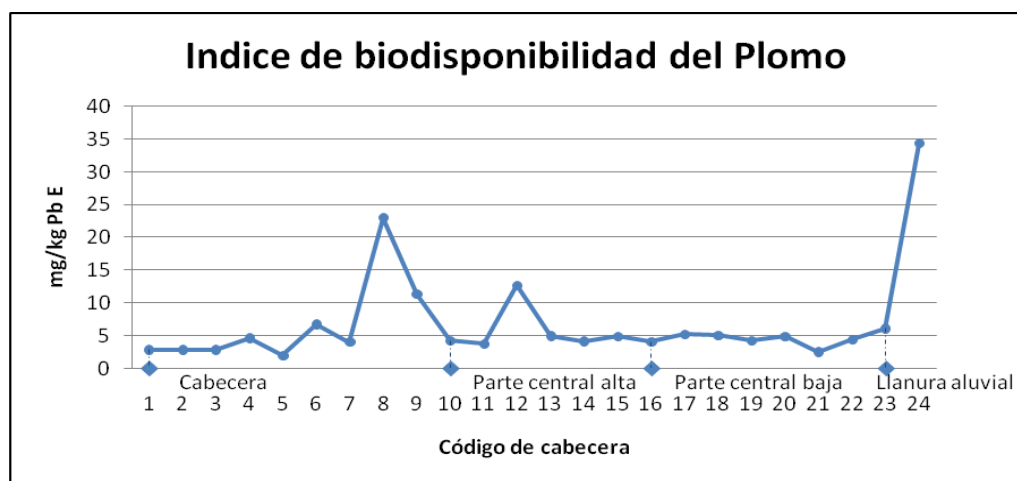


Figura 5.27. Evolución del índice de biodisponibilidad del plomo a lo largo de la cuenca del río Turia (Fuente: Elaboración propia).



Figura 5.28. Distribución espacial del índice de biodisponibilidad del zinc
(Fuente: Elaboración propia).

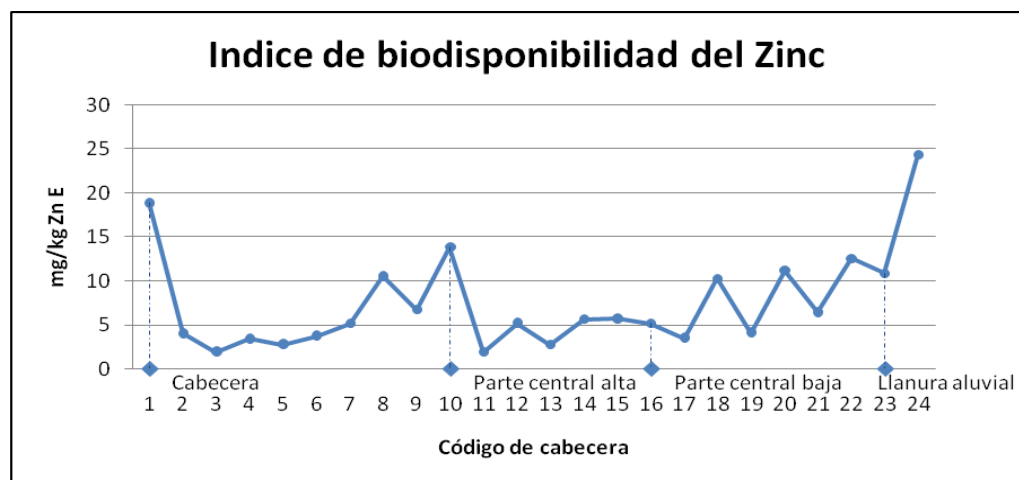


Figura 5.29. Evolución del índice de biodisponibilidad del zinc a lo largo de la cuenca del río Turia (Fuente: Elaboración propia).

5.7.2. Contenido total de metales pesados

Como se observa en las Figuras 5.30 y 5.31, el contenido total de cobre oscila principalmente entre 15 y 30 mg kg⁻¹. Los valores más altos se encuentran en la zona de confluencia del río Alfambra y del Guadalaviar, y en la parte inferior de la cuenca. Las concentraciones totales de cromo son máximas en la zona de cabecera cuyo rango de valores es de 30 a 45 mg kg⁻¹ (Figuras 5.32 y 5.33). El valor más alto es de 49 mg kg⁻¹ y corresponde a un suelo forestal quemado próximo al embalse de Benagéber en la parte central alta de la cuenca. El contenido total de níquel en toda la cuenca, en general, es inferior a 15 mg kg⁻¹ (Figuras 5.34 y 5.35). Concentraciones superiores a 20 mg kg⁻¹ se alcanzan en algunos puntos de la zona de cabecera y entorno al embalse de Benagéber. En las Figuras 5.36 y 5.37 puede observarse que el contenido total de plomo en la cuenca del Turia, en general, es inferior a 20 mg kg⁻¹. En algunos puntos de la zona de cabecera y el embalse de Benagéber, el rango de valores se sitúa entre 20 y 40 mg kg⁻¹. Los valores más altos se encuentran en un suelo agrícola próximo a Teruel y en la desembocadura, con 49 y 83 mg kg⁻¹, respectivamente. El zinc es el metal pesado que se presenta en mayor concentración. Los valores en la zona de cabecera y en la parte central alta de la cuenca son altos, y oscilan entre 25 y 75 mg kg⁻¹ (Figuras 5.38 y 5.39). En la parte central baja, las concentraciones descienden y en la zona de desembocadura vuelven a incrementarse, hasta alcanzar 103 mg kg⁻¹ en La Presa (último punto de muestreo de la llanura aluvial).

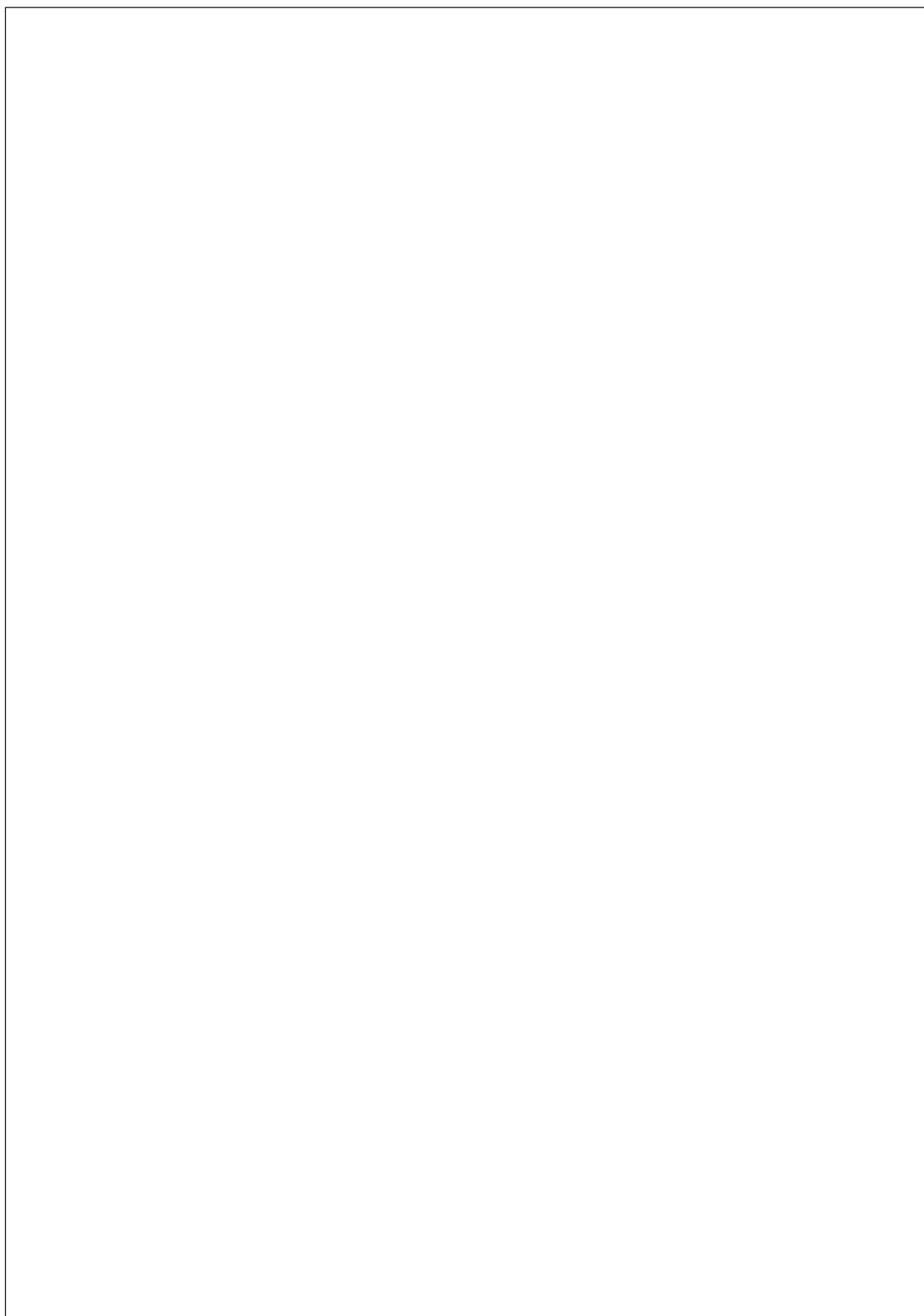


Figura 5.30. Distribución espacial del contenido total de cobre (Fuente: Elaboración propia).

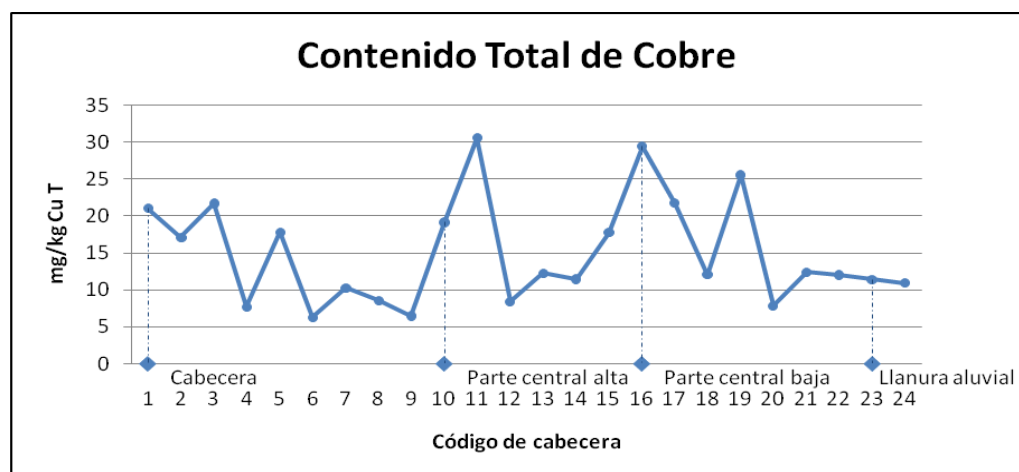


Figura 5.31. Evolución del contenido total de cobre a lo largo de la cuenca del río Turia
(Fuente: Elaboración propia).

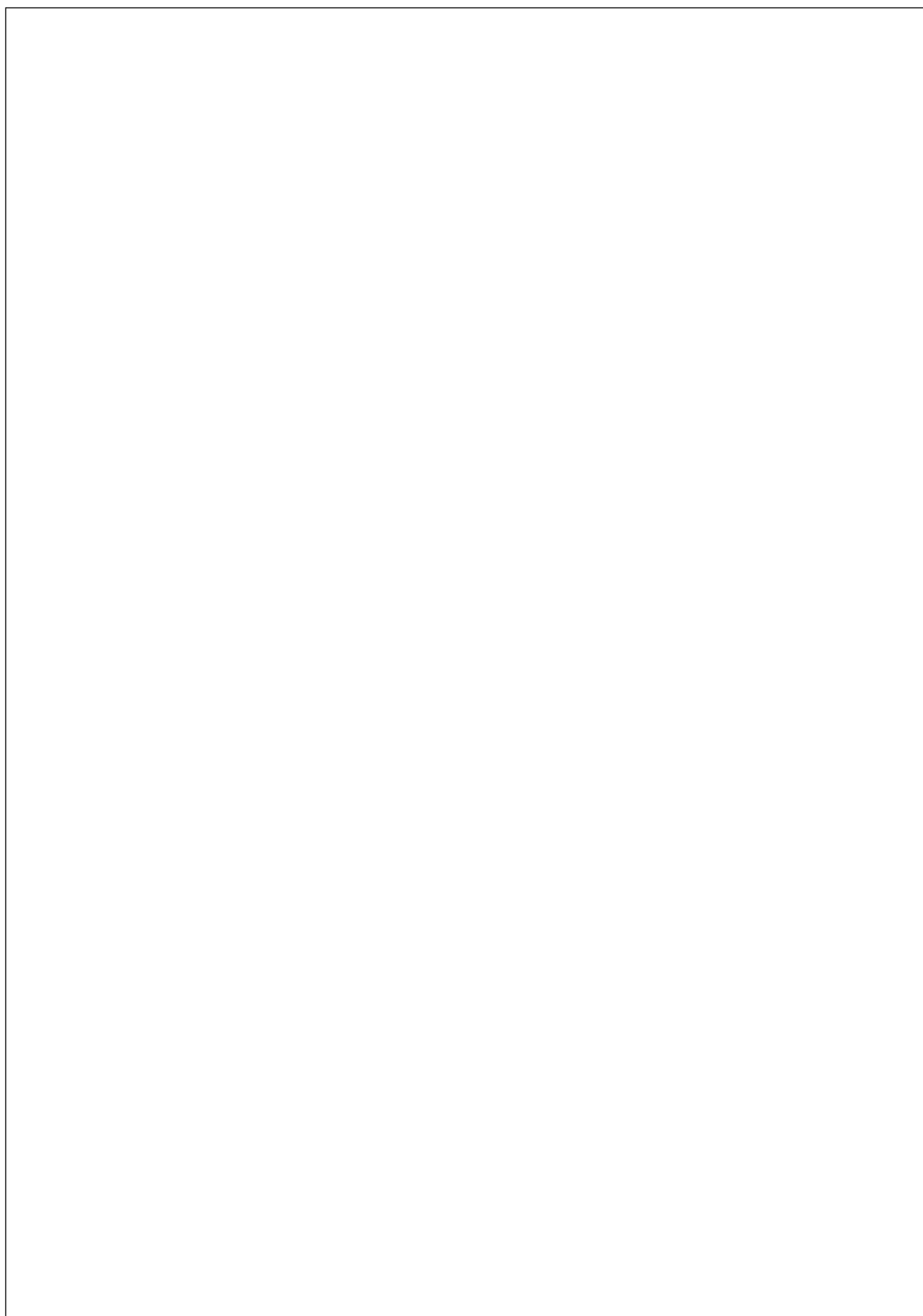


Figura 5.32. Distribución espacial del contenido total de cromo (Fuente: Elaboración propia).

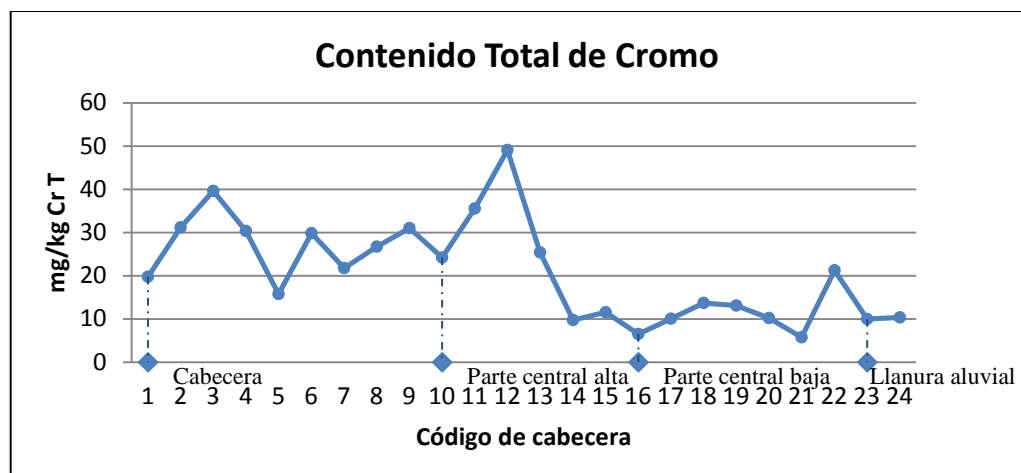


Figura 5.33. Evolución del contenido total de cromo a lo largo de la cuenca del río Turia
(Fuente: Elaboración propia).

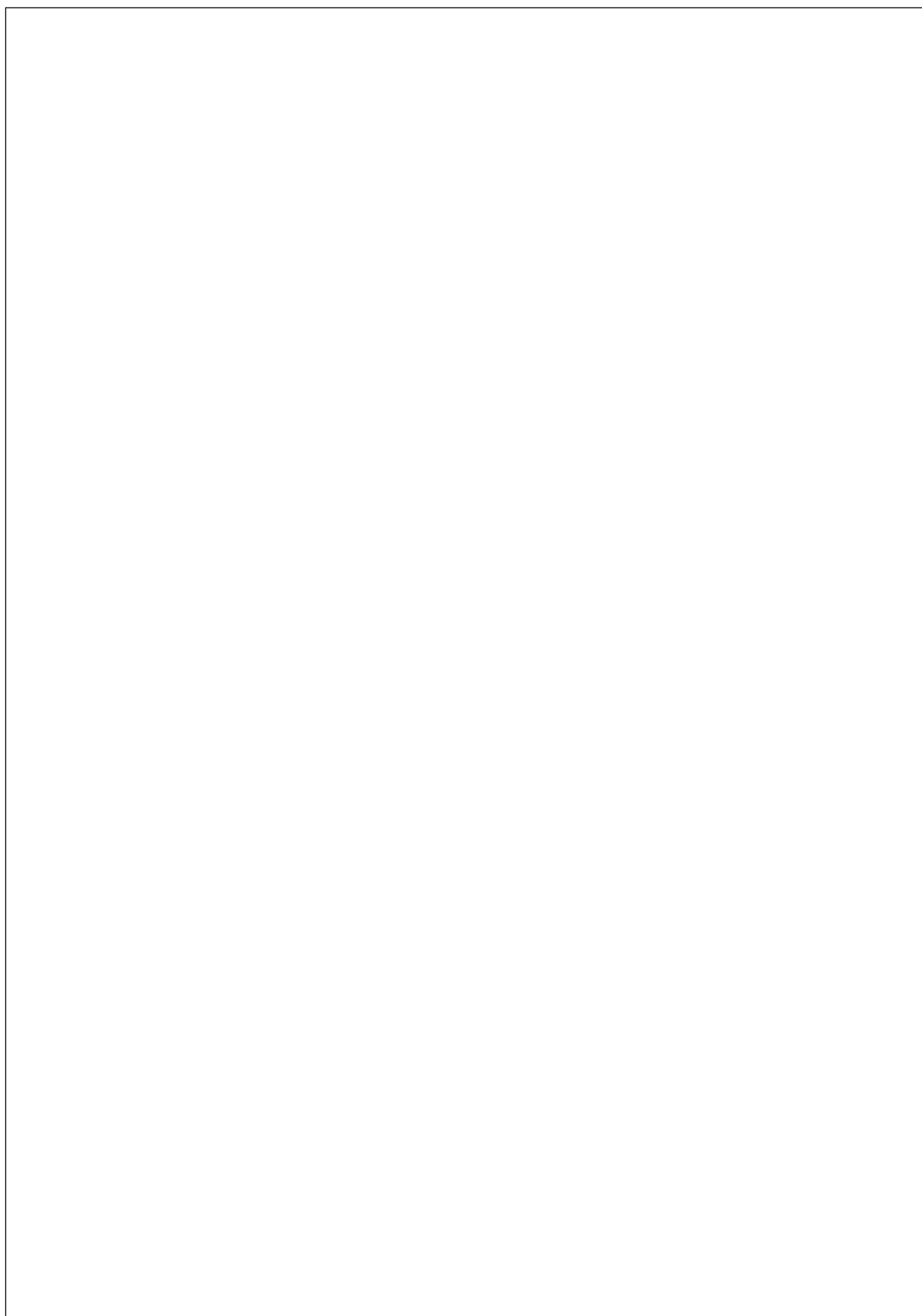


Figura 5.34. Distribución espacial del contenido total de níquel (Fuente: Elaboración propia).

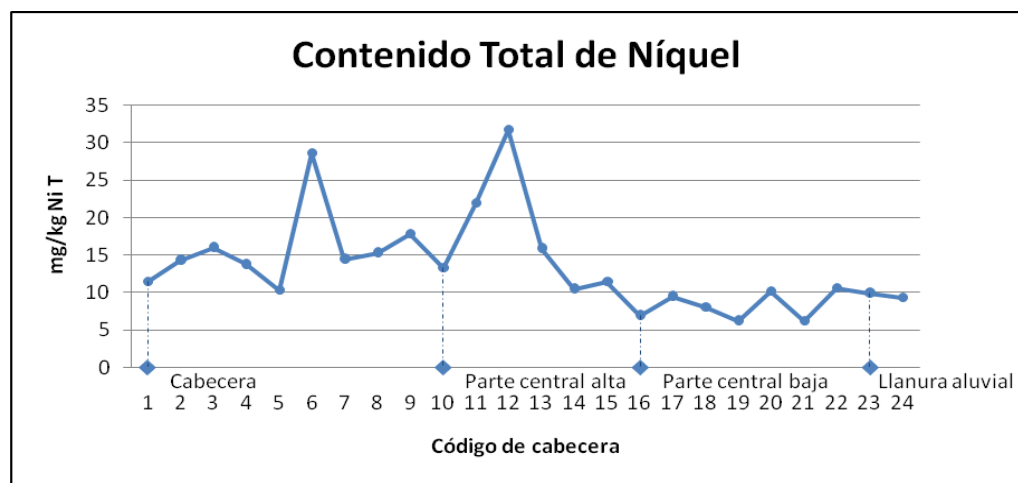


Figura 5.35. Evolución del contenido total de níquel a lo largo de la cuenca del río Turia
(Fuente: Elaboración propia).

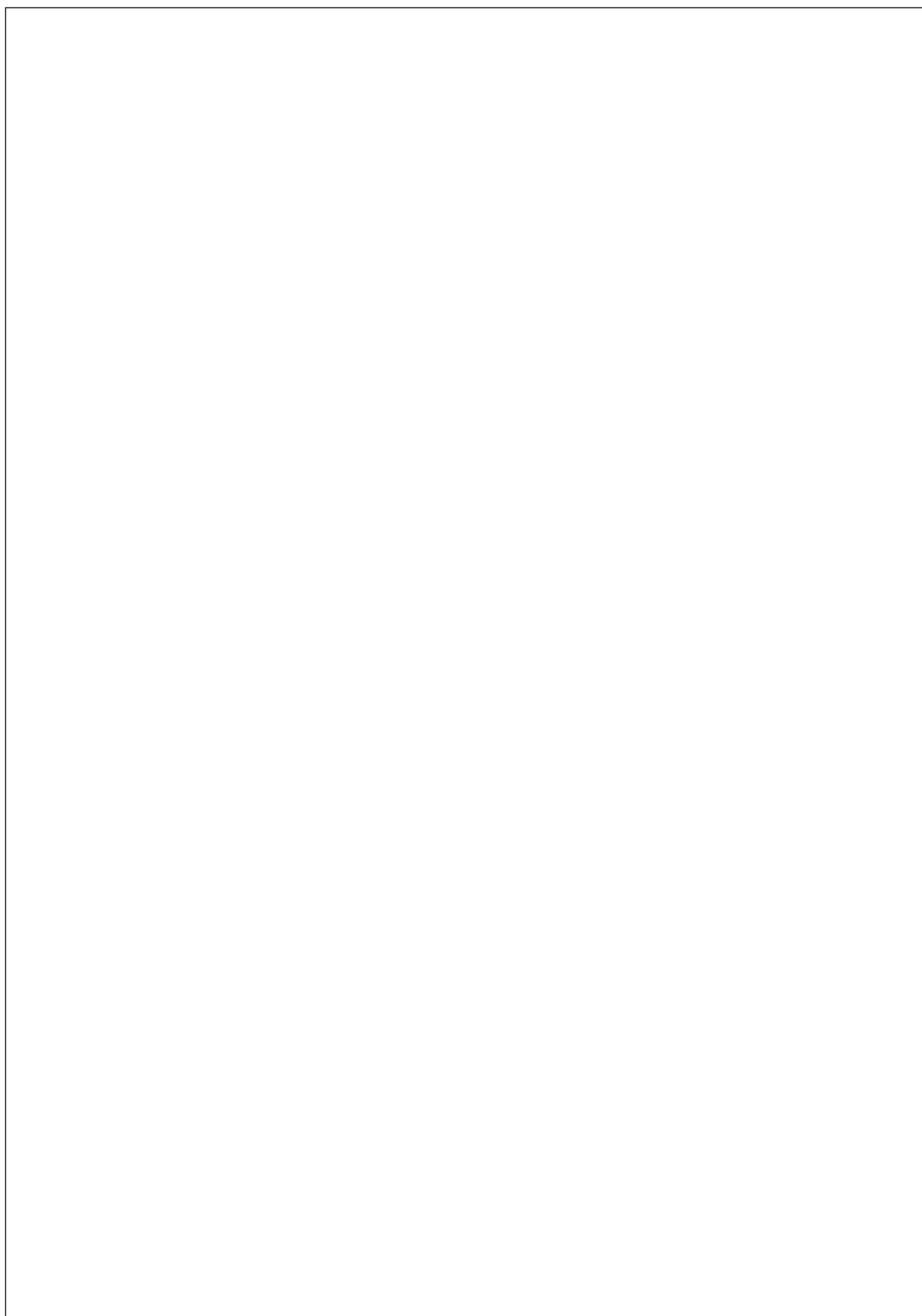


Figura 5.36. *Distribución espacial del contenido total de plomo (Fuente: Elaboración propia).*

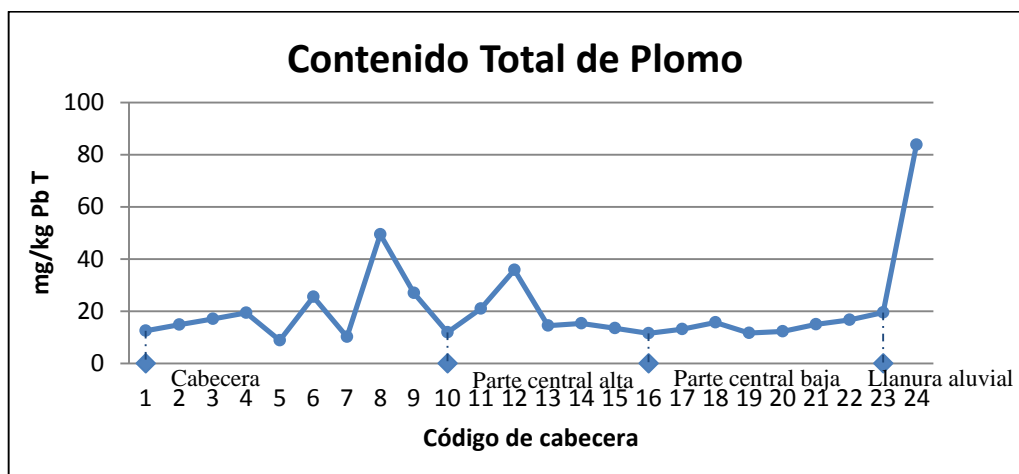


Figura 5.37. Evolución del contenido total de plomo a lo largo de la cuenca del río Turia.
(Fuente: Elaboración propia).

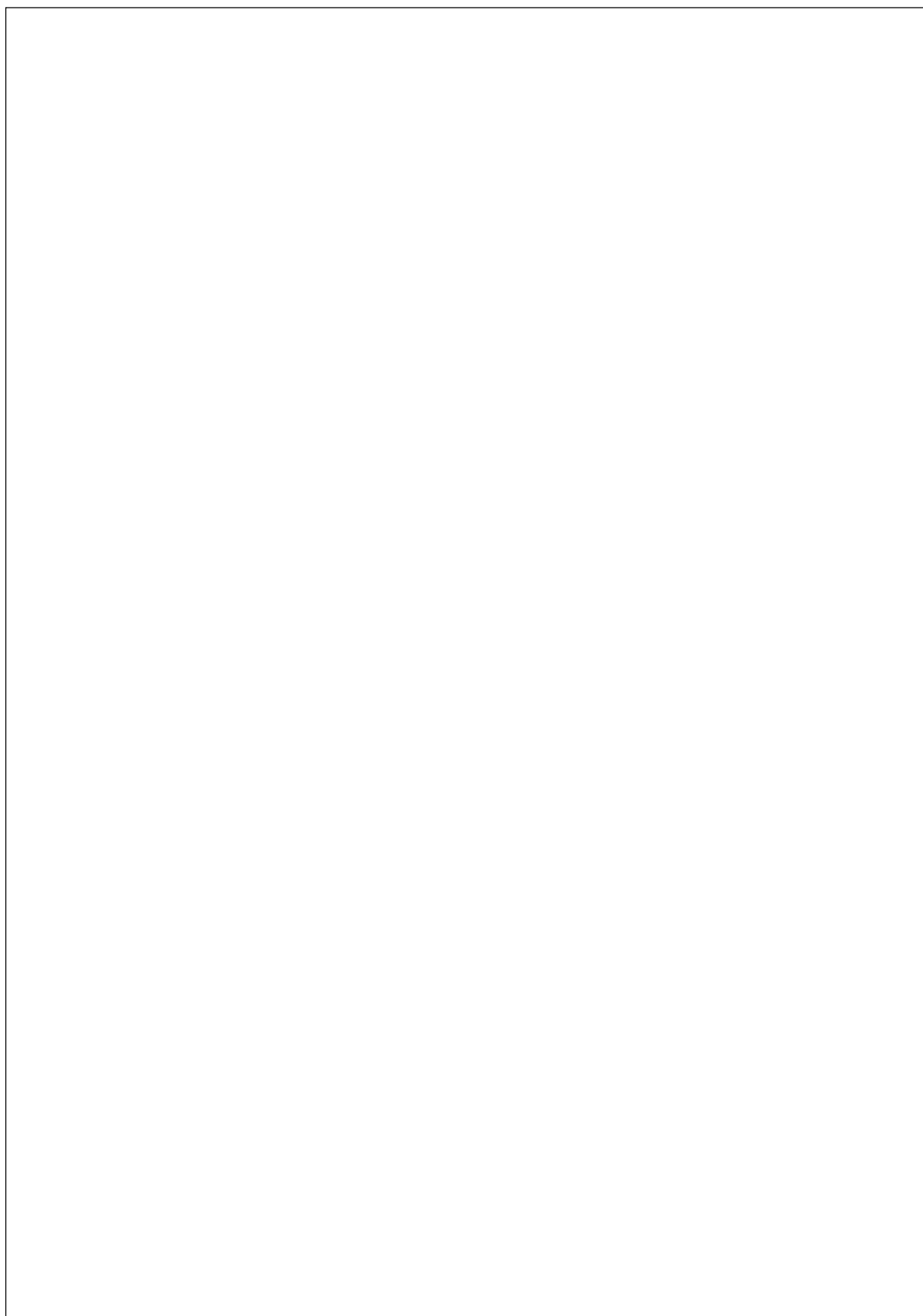


Figura 5.38. Distribución del contenido total de zinc (Fuente: Elaboración propia).

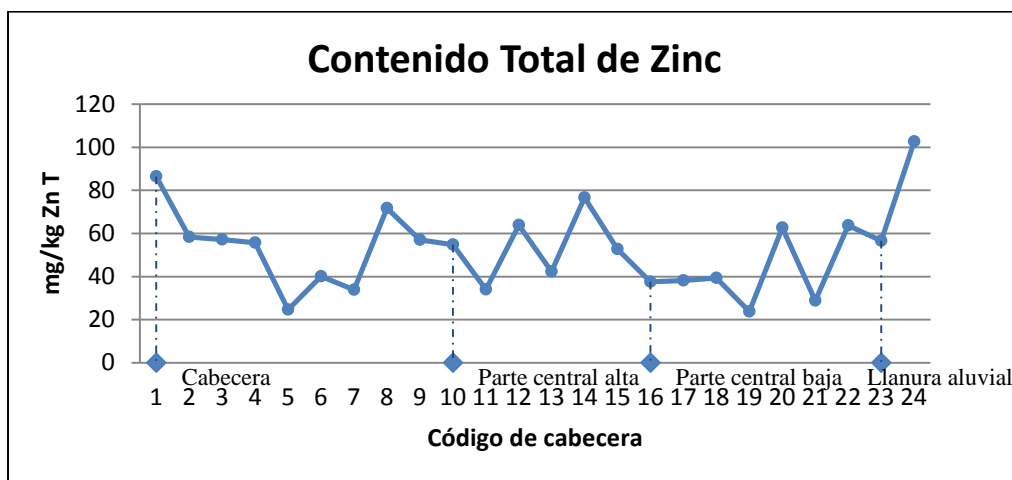


Figura 5.39. Evolución del contenido total de zinc a lo largo de la cuenca del río Turia
(Fuente: Elaboración propia).

5.7.3. Índice de movilidad relativa

Como se observa en las Figuras 5.40 y 5.41, el cobre presenta un índice de movilidad relativa bastante alto en toda la cuenca, pudiendo alcanzar porcentajes de entre 40 y 60% en su parte central baja y en la zona de desembocadura. La movilidad del cromo es inferior al 5% en la zona de cabecera y en la parte central alta de la cuenca, sin embargo puede alcanzar valores del 15% en la parte central baja y en la desembocadura (Figuras 5.42 y 5.43). Como se ha visto en la Tabla 5.35, el plomo es el elemento más móvil de todos los metales pesados analizados en este estudio. En las Figuras 5.43 y 5.44 pueden observarse altos porcentajes de movilidad a lo largo de toda la cuenca. El índice de movilidad relativa del zinc es inferior al 30% en todos los casos y se distribuye casi de manera homogénea por toda la cuenca (Figuras 5.45 y 5.46).

En general, podemos encontrar altos porcentajes de movilidad en toda la cuenca para cobre, plomo y zinc, y en el caso del cromo, los mayores valores se sitúan en la parte central baja y en la desembocadura. En el epígrafe anterior se ha visto que la concentración total de cobre aumenta en la llanura aluvial, los contenidos de plomo total son máximos en la zona de confluencia del río Alfambra y Guadalaviar, en el embalse de Benagéber y en la desembocadura, y la concentración total de zinc es bastante alta en toda la cuenca. Por ello, se debe prestar especial atención a estas zonas y realizar un estudio más detallado en la siguiente fase del proyecto.

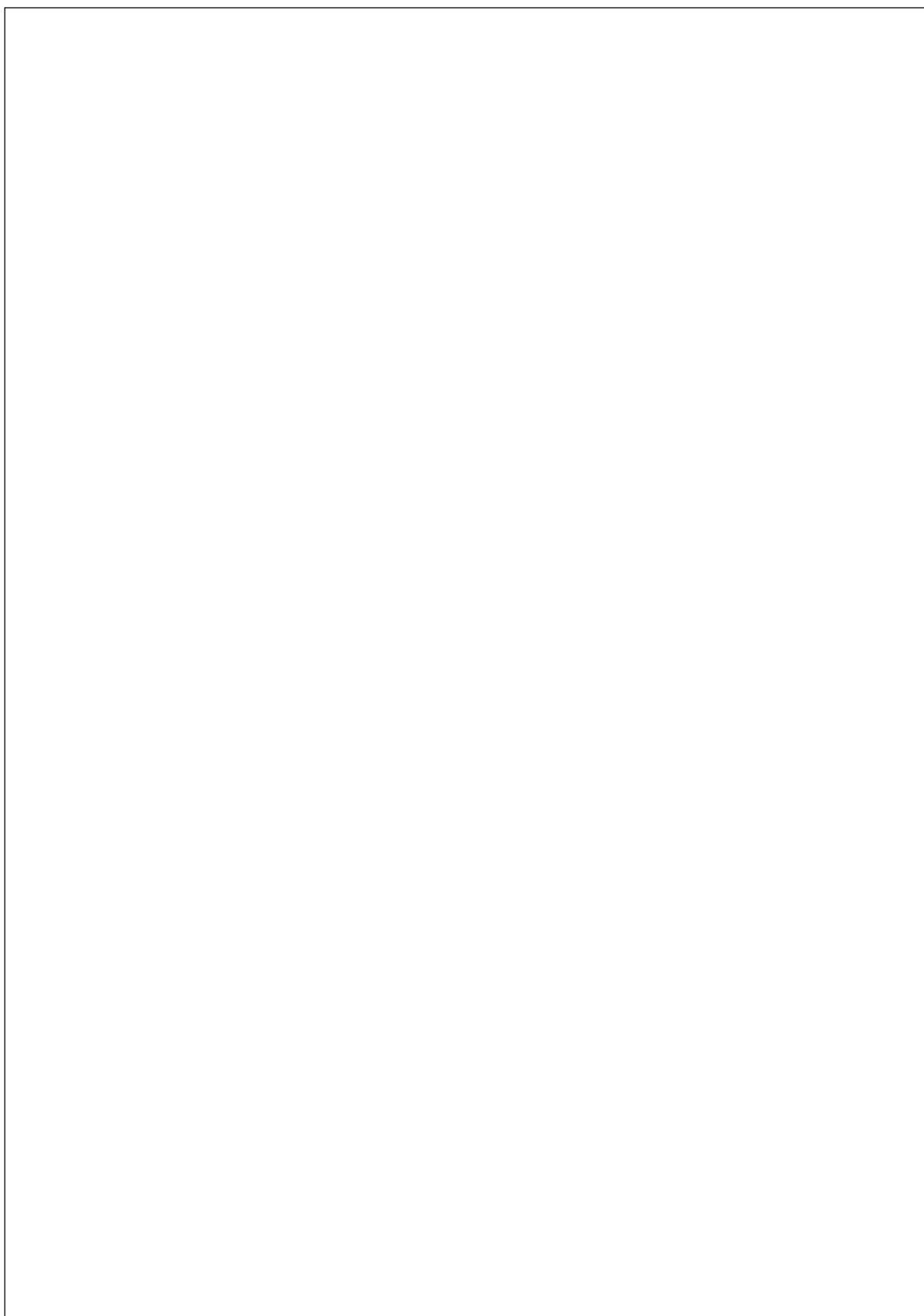


Figura 5.40. Distribución espacial del índice de movilidad relativa del cobre
(Fuente: Elaboración propia).

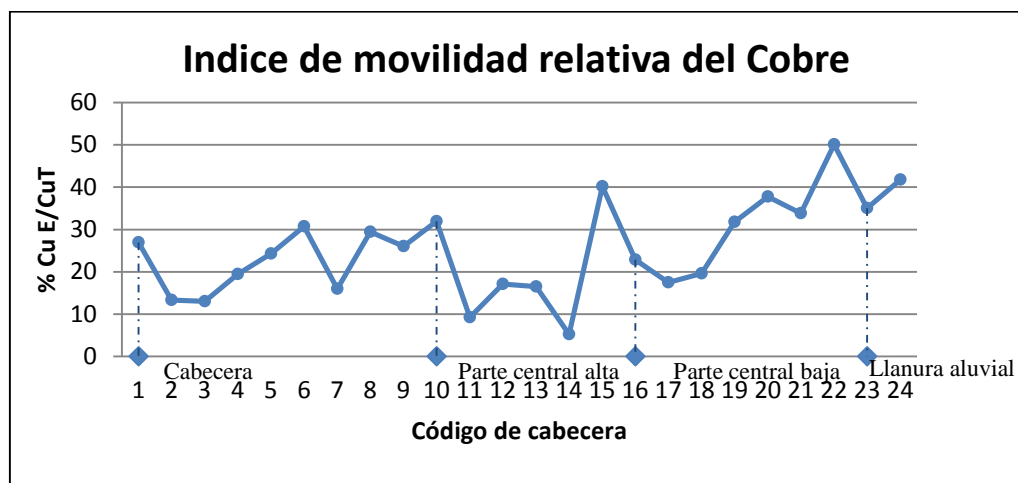


Figura 5.41. Evolución del índice de movilidad relativa del cobre a lo largo de la cuenca del río Turia (Fuente: Elaboración propia).

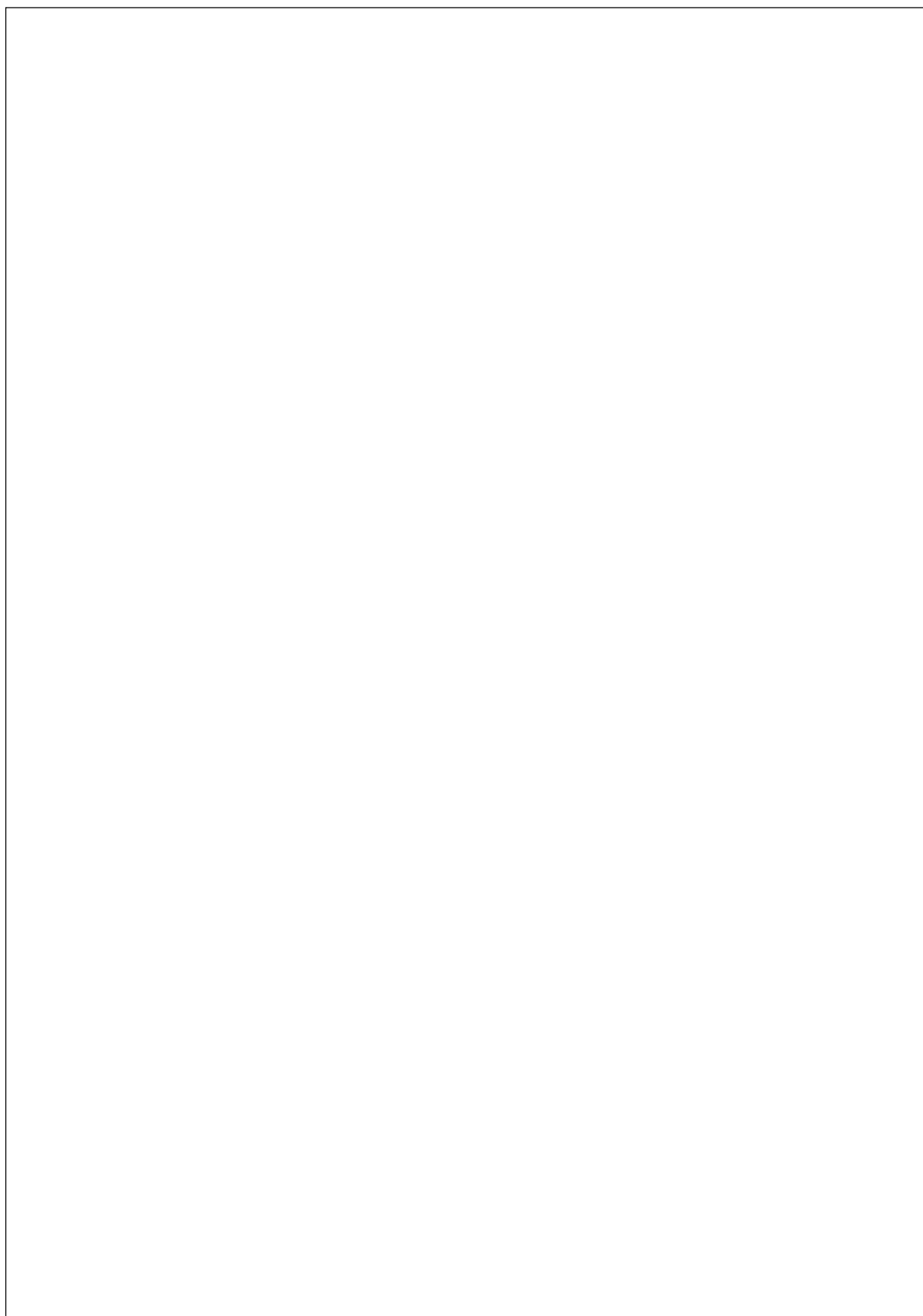


Figura 5.42. Distribución espacial del índice de movilidad relativa del cromo (Fuente: Elaboración propia).

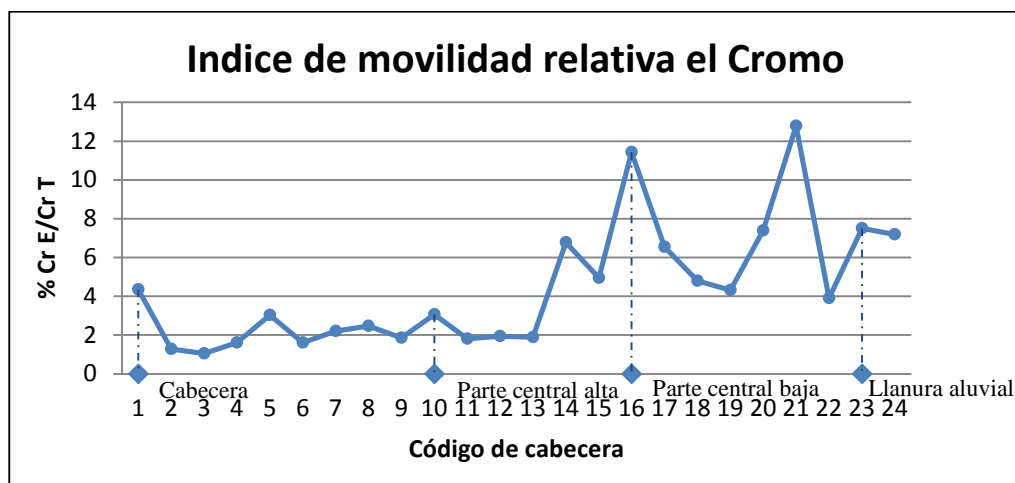


Figura 5.43. Evolución del índice de movilidad relativa del cromo a lo largo de la cuenca del río Turia
(Fuente: Elaboración propia).

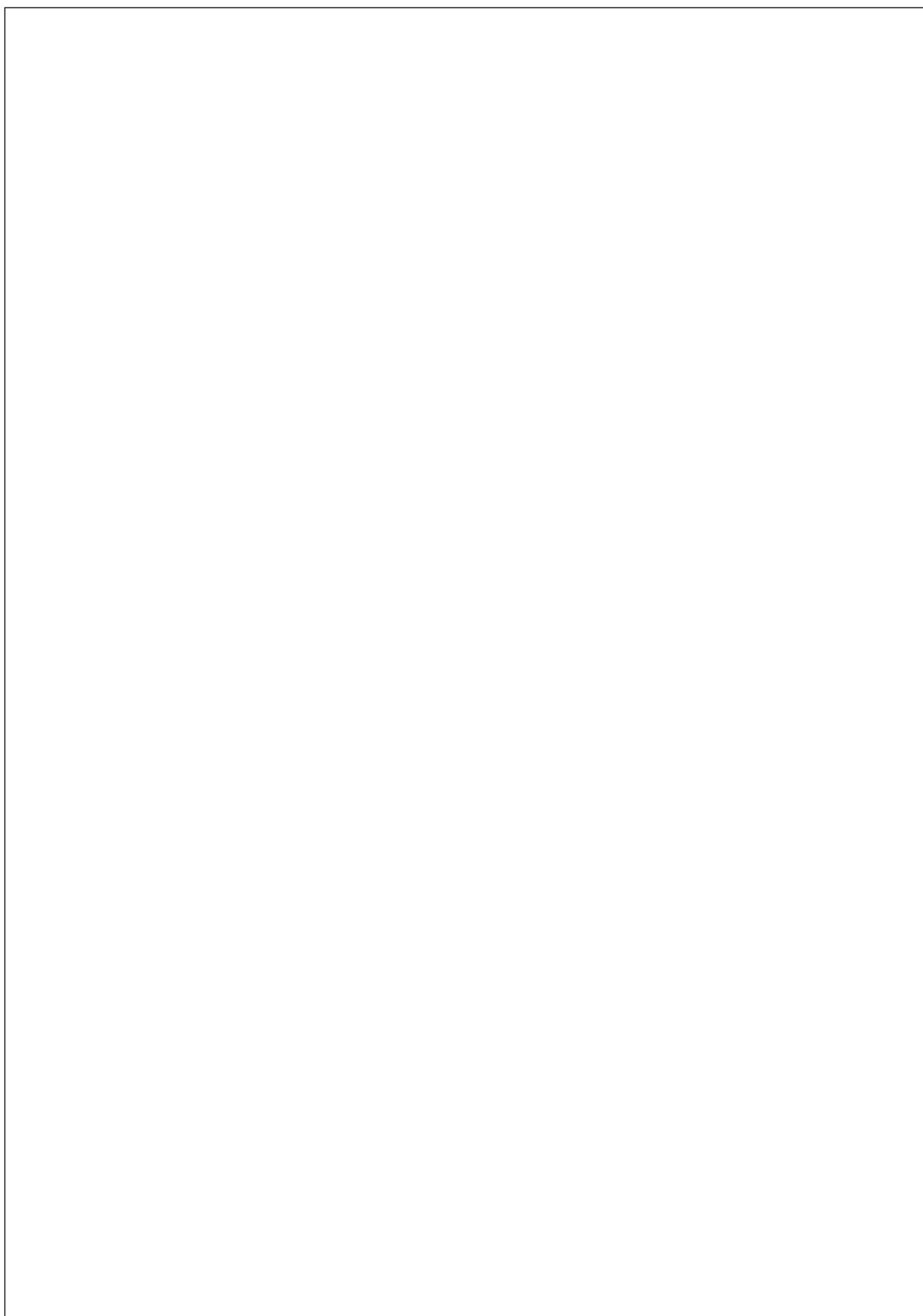


Figura 5.44. Distribución espacial del índice de movilidad relativa del plomo (Fuente: Elaboración propia).

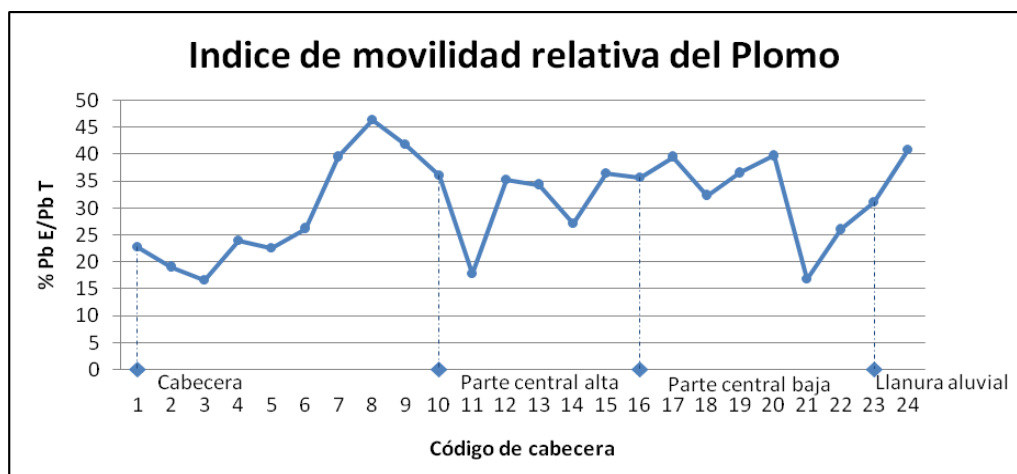


Figura 5.45. Evolución del índice de movilidad relativa del plomo a lo largo de la cuenca del río Turia
(Fuente: Elaboración propia).

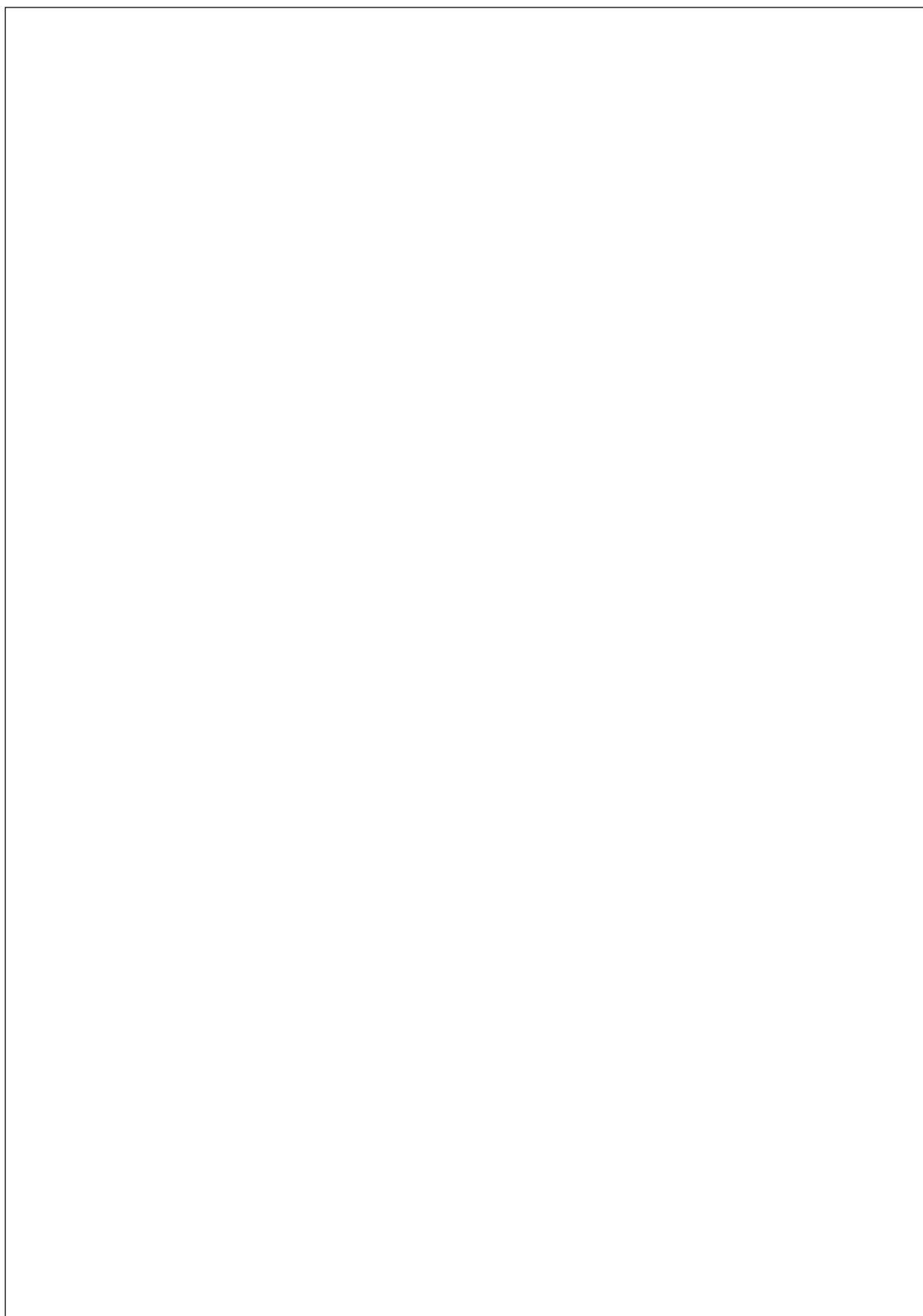


Figura 5.46. Distribución espacial del índice de movilidad relativa del zinc (Fuente: Elaboración propia).

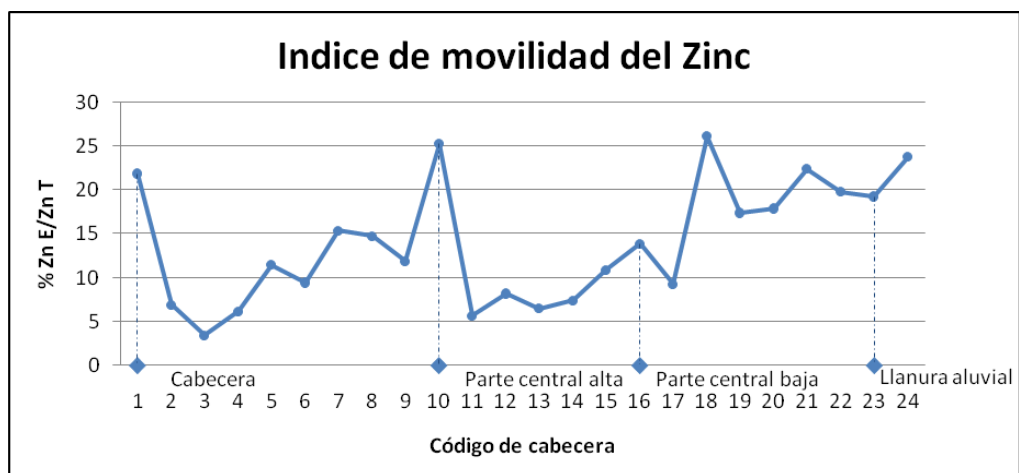


Figura 5.47. Evolución del índice de movilidad relativa del zinc a lo largo de la cuenca del río Turia
(Fuente: Elaboración propia).

5.8. Comparación de los niveles de metales pesados obtenidos con la legislación europea y nacional

La contaminación del suelo, es un aspecto dentro de la calidad del mismo que cada vez toma mayor importancia a nivel mundial. En la Tabla 5.38 se presentan los valores umbrales de metales pesados establecidos en diferentes países para suelos agrícolas. La primera lista disponible de estándares para estimar el grado de contaminación del suelo fue la lista de Holanda, publicada bajo la *Ley Holandesa Provisional para el Saneamiento de Suelo*. Esta ley establece tres valores estándares (a: valor de referencia, b: valor máximo permitido, c: valor de intervención) en función del contenido en materia orgánica y arcilla. Distintos países, entre ellos Países Bajos, han adaptado este sistema a su legislación (Brion y Rosso, 1998). En 1991, Alemania estableció una serie de valores tolerables y tóxicos para suelos agrícolas (Kloke y Einkmann, 1991). Sin embargo, en la legislación actual, los estándares de calidad de suelo están definidos en la Ley Federal de Protección de Suelos y la Ordenanza de Protección de Suelo (Ordenanza BBoSchG/1999) en función de las propiedades físicas y químicas del suelo. Los valores de calidad del suelo se han definido con la precaución de mantener la multifuncionalidad en todos los tipos de usos (Tabla 5.36).

Tabla 5.36. Límites máximos de metales pesados en el suelo, según la Ley Federal Alemana (European Comission, 2001).

Elemento	Suelo arcilloso	Suelo limoso	Suelo arenoso
Cd	1.5	1	0.4
Co			
Cr	100	60	30
Cu	60	30	100
Ni	70	50	15
Pb	100	70	40
Zn	200	150	60

Los valores representan las concentraciones totales y están expresados en mg kg⁻¹.

En el caso de suelos forestales, no se ha encontrado legislación al respecto. Sin embargo, los Países Bajos establecen dos niveles máximos en función del grado de contaminación sin especificar el uso. La legislación noruega también establece unas concentraciones máximas y, Suecia, diferencia entre uso sensible y no sensible. En la Tabla 5.37 se presentan los niveles máximos de metales pesados de estos países. En el caso de Suecia, el uso sensible incluye cualquier uso del suelo y el no sensible, corresponde al uso industrial, comercial y de infraestructuras, el cual no se incluye en esta tabla dado que este tipo de uso no se contempla en este trabajo.

Tabla 5.37. Valores máximos de metales pesados en suelos en distintos países.

Elemento	Países Bajos ⁽¹⁾		Noruega ⁽²⁾	Suecia ⁽³⁾
	Valor objetivo	Valor de intervención		Uso sensible
Cd	0.8	12	3	0.41
Co	9	240		20
Cr total			25	
Cr(III)	100	380		
Cr (VI)				
Cu	36	190	100	5505
Ni	35	210	50	38
Pb	85	530	60	82
Zn	140	720	100	5276

Los valores representan las concentraciones totales y están expresados en mg kg⁻¹.

(1) Los valores de referencia holandeses aplicados a metales dependen del contenido de materia orgánica y de elementos finos. Los valores presentes en la tabla han sido derivados para suelos estándar, con 10% de materia orgánica y 25% de contenido en elementos finos. (Van den Berg, 1995. Lijzen et al., 2001).

(2) (Vik, Eilen et al., 1999).

(3) Uso sensible, se permite cualquier uso del suelo como residencial, áreas recreativas para niños, uso agrícola, extracción de agua subterránea, etc. (Swedish Environmental Protection Agency, 1997).

Tabla 5.38. Valores máximos admisibles por la legislación de algunos países referente a la contaminación por metales pesados en suelos agrícolas.

Elemento	Austria ⁽¹⁾	Polonia ⁽¹⁾	Holanda ⁽²⁾			GB ⁽³⁾	Alemania ⁽⁴⁾	España ⁽⁵⁾	Francia ⁽⁶⁾	Italia ⁽⁶⁾	UE ⁽⁷⁾	Turquía ⁽⁸⁾
			a	b	c							
Cd	5	3	1	5	20	3	2(5)	1-20	2	1.5	3	3
Co	50	50	20		300							
Cr total	100	100	100	250	800	50	200(500)	100-1000	150			100
Cr(III)												
Cr (VI)												
Cu	100	100	50	100		100	20(200)	50-1000	100	100	140*	100
Ni	100	100	50	100	500	50	100(200)	30-300	50	75	75*	50
Pb	100	100	50	150	600	100	500(1000)	50-750	100	200	300*	100
Zn	300	300	200	500	3000	300	300(600)	150-2500	300	300	300*	300

Los valores representan las concentraciones totales y están expresados en mg kg⁻¹.

(1) Propuesta de concentraciones máximas aceptables (MAC) de metales traza considerados como fitotóxicos en suelos agrícolas (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

(2) Ley Holandesa Provisional para el saneamiento de Suelos. a: Nivel A de referencia, por encima del cual hay contaminación demostrable. b: Nivel B, concentración máxima admisible, superado este valor se ha de iniciar una investigación. c: Nivel C, superado este valor el suelo ha de ser saneado (Brion y Rosso, 1998; Serrato et al., 2010).

(3) Gran Bretaña (Finnecy y Pearce, 1986).

(4) Contenidos tolerables y tóxicos (entre paréntesis) (Kloke y Einkmann, 1991).

(5) Límite de concentración para poder añadir lodos de depuradora como enmienda orgánica. Suelos de pH<7 y >7, respectivamente (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

(6) (CCE, 2002; Marmo, 2003; UE, 2004)

(7) Valor límite de concentración de metales pesados en suelos con pH de 6 a 7 para la adición de lodos de depuradora (Directiva 86/278/CEE). *Los Estados podrán autorizar que se sobrepasen los valores límite para dichos parámetros en suelos cuyo pH sea constantemente superior a 7 y velarán además, porque de ello no resulte peligro alguno para el hombre ni el medio ambiente ni, especialmente, las aguas subterráneas. En ningún caso las concentraciones máximas autorizadas de dichos metales pesados deberán sobrepasar en más de un 50% los valores arriba citados (Marmo, 2003).

(8) Ley ambiental 2878-1983 (García et al., 2011).

Como resultado de la trasposición de la Directiva 86/278/CEE relativa a la protección del medio ambiente y en particular de los suelos, en la utilización de lodos de depuradora en agricultura, donde se incluyen los niveles máximos permitidos de metales pesados en suelos, en España se estableció el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero. En éste se enumeran las actividades

potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. El órgano competente de cada comunidad autónoma, debe determinar los niveles genéricos de referencia teniendo en cuenta el uso actual y futuro de los suelos considerados. Hasta la fecha, en la Comunidad Valenciana, no existe legislación específica sobre los niveles máximos permitidos de metales pesados en suelos. Sin embargo, las comunidades autónomas de Galicia, País Vasco, La Rioja, Cataluña, Comunidad de Madrid, Aragón y Andalucía sí tienen legislación al respecto. En las diferentes legislaciones se establecen los niveles genéricos de referencia para diferentes usos del suelo, y existe una heterogeneidad de criterios a la hora de seleccionar dichos usos. Por ejemplo, en el caso de La Rioja, País Vasco, Comunidad de Madrid, Cataluña y Galicia se diferencia entre uso industrial, urbano y otros usos. Aragón, además de estos incluye el uso ‘área de juego infantil’, y tanto Galicia como Cataluña incluyen Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para la protección de los ecosistemas. En Andalucía se contemplan el uso agrícola, con diferentes umbrales de contaminación en función del grado de actuación necesario para la remediación, y establece valores máximos para parques naturales y niveles de intervención para áreas industriales. En las Tablas 5.39 y 5.40 se presentan los NGR que existen actualmente en las diferentes comunidades autónomas. Sólo se presentan los valores de aquellos usos del suelo que son más similares a los de este estudio. En muchos casos, se agrupan bajo la denominación de ‘otros usos’, que según el Real Decreto 9/2005 agrupa a aquellos que no siendo ni urbano ni industrial, son aptos para el desarrollo de actividades agrícolas, forestales y ganaderas.

Tabla 5.39. Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para metales pesados en la Comunidad Andaluza (CMAJA, 1999).

Andalucía					
Elemento	Suelos agrícolas ⁽¹⁾				Parques Naturales y Zonas Forestales
	Valores máximos permitidos	Investigación recomendable	Investigación obligatoria	Tratamiento necesario obligatorio	Valor de intervención
Cd	<3	3-5	5-10	>10	>15
Co	<50	50-150	150-300	>300	>300
Cr	100	100-250	250-450	>450	>500
Cu	100	100-300	300-500	>500	>500
Ni	50	50-100	100-300	>300	>500
Pb	200	200-400	400-500	>500	>1000
Zn	300	300-500	500-1000	>1000	>1000

Los valores representan las concentraciones totales y están expresados en mg kg⁻¹.

(1) Para suelos con pH >7

Tabla 5.40. Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para metales pesados en distintas Comunidades Autónomas.

	Aragón	Cataluña	Galicia	Madrid	La Rioja	País Vasco ^c
Elemento	Otros usos	Zona agropecuaria y forestal	Protección de los ecosistemas	Otros usos	Otros usos	Otros usos
Cd	1	2,5	1	2	3	5
Co	15 ^a	25	40	40 ^b	15	25
Cr total			80	80 ^b	90	135
Cr(III)	1000	400				200
Cr (VI)	80 ^a	1				8
Cu	28 ^a	90	50	50 ^b	80	135 ^d
Ni	40	45	75	75 ^b	405	725
Pb	45	60	80	100	75	115
Zn	420	170	200		1170	3250 ^d

Los valores representan las concentraciones totales y están expresados en mg kg⁻¹.

^a VR90. Valor de referencia calculado a partir de los niveles de fondo de los suelos de la Comunidad de Aragón y que se utiliza como NGR.

^b El nivel de fondo edafogeoquímico y los NGR pueden ser superados en suelos derivados de algunos tipos de rocas, fundamentalmente en rocas básicas o ultrabásicas.

^c Todos los valores presentados corresponden al VIE-B. Valor Indicativo de Evaluación, que hace referencia a la concentración de una sustancia en el suelo por encima de la cual el suelo está alterado y existe la posibilidad de que esté contaminado (IHOBE, 1998). La Ley 1/2005, de 4 de febrero, no presenta valores máximos admisibles (VIE-B) para cobalto.

^d El valor límite derivado es de decenas de g kg⁻¹.

Dada la heterogeneidad de criterios utilizada en las diferentes legislaciones consultadas y principalmente, debido a la gran diversidad de suelos que se desarrollan en cada país, se ha considerado más adecuado tener en cuenta únicamente los NGR establecidos por las comunidades autónomas del territorio español a la hora de comparar los niveles de metales pesados cuantificados en este trabajo, pues se piensa que las características y propiedades de los suelos de la cuenca del río Turia serán más similares a los suelos que se pueden encontrar en el resto del territorio español, que a los suelos de otros países con otras condiciones climáticas.

Los valores que se han obtenido en suelos agrícolas no exceden los NGR de Andalucía. Tampoco estos valores sobrepasan los límites establecidos si se considera los valores para “otros usos” de Galicia, La Rioja y País Vasco. No obstante, la muestra ES-8 (La Presa) correspondiente a la zona de la llanura aluvial excede el NGR de Aragón, Cataluña y Madrid con 83.88 mg kg⁻¹ de Pb y la muestra ES-108 (Teruel) sobrepasa el NGR de Aragón con 49.51 mg kg⁻¹ de Pb. Estas dos muestras están tomadas en zonas próximas a los núcleos urbanos de Teruel y Riba-roja (Valencia), considerados focos de contaminación. Los elevados contenidos de plomo encontrados pueden deberse a procesos de contaminación difusa como el riego con agua de baja calidad, el uso excesivo de fertilizantes y productos fitosanitarios y, a la proximidad de carreteras. En cuanto al cobre, la muestra ES-1 (Calles) y la muestra ES-109 (Teruel) correspondientes a la parte central

alta de la cuenca exceden el NGR de Aragón con 30.59 y 29.50 mg kg⁻¹, respectivamente. Las muestras ES6-2 (Bugarra), ES-8 (La Presa) y ES-106 (Gea de Albarracín, Teruel) presentan contenidos en cobre muy próximos al NGR de Aragón con 21.73, 21.09 y 25.54 mg kg⁻¹, respectivamente. En el caso del zinc, ninguno de los valores obtenidos excede cualquiera de los NGR consultados, sin embargo, el contenido en zinc cuantificado en la muestra ES-8 se acerca al valor límite establecido por Cataluña con 102.62 mg kg⁻¹.

Con respecto a los contenidos de metales pesados en suelos forestales y forestales quemados, ninguno de los valores obtenidos excede los NGR de las distintas comunidades autónomas. No obstante, en suelos forestales, la muestra ES-7 (La Presa) presenta un contenido en cobre de 17.10 mg kg⁻¹, cercano a los 28 mg kg⁻¹ que establece Aragón como valor límite. En suelos forestales quemados, la muestra ES-114 presenta un contenido en níquel próximo al NGR de Aragón y Cataluña con 31.69 mg kg⁻¹, y un contenido en plomo de 35.78 mg kg⁻¹, cercano al valor límite de Aragón.

6. CONCLUSIONES

1) El estudio realizado para evaluar la presencia de metales pesados en los suelos de ribera del cauce del río Turia, y sus concentraciones (fracción extraíble y total), muestra que:

- La cuantificación de los niveles de cadmio y cobalto (total y extraíble), y níquel extraíble, se situó por debajo del límite de detección del espectrofotómetro de absorción atómica (0.009, 0.05 y 0.03 mg kg⁻¹ para cadmio, cobalto y níquel, respectivamente). Por tanto, en base a estos resultados podemos decir que los suelos de la ribera del río Turia no presentan problemas de contaminación por cadmio y cobalto, y que la fracción extraíble de níquel, presenta niveles muy bajos (< 0.03 mg kg⁻¹), por lo que tampoco ofrece problemas en cuanto a su biodisponibilidad para las plantas.
- Los suelos agrícolas son los que presentan mayor contenido en la fracción extraíble de Cu, Pb y Zn. Las correlaciones obtenidas entre los niveles de todos los metales pesados extraíbles en suelos agrícolas confirman este origen antrópico común, probablemente relacionado con el uso de fertilizantes y productos fitosanitarios. Así mismo, estos suelos son los que presentan los mayores niveles de metales totales.
- En el caso de los suelos forestales quemados, se ha detectado que los efectos del incendio han tenido gran influencia sobre los niveles de plomo extraíble.
- Para el resto de metales pesados, tanto extraíbles como totales, los niveles cuantificados en suelos forestales naturales son superiores a los suelos forestales quemados.

2) En base a las correlaciones obtenidas entre las variables edáficas y las concentraciones de metales pesados, tanto la fracción extraíble como el contenido total, se puede decir que:

- En suelos agrícolas y en cuanto a las correlaciones de metales pesados totales, cromo, níquel y plomo se encuentran precipitados en forma de carbonatos. La correlación que se da entre plomo y zinc concuerda con los resultados de otros autores que afirman que estos elementos por lo general, se presenta asociados en el suelo. Para este uso del suelo, todos los metales pesados totales estudiados, a excepción del cromo, no se encuentran correlaciones con la CIC, lo cual sugiere que las concentraciones de estos elementos no están reguladas por los procesos de intercambio catiónico.
- Dada las correlaciones obtenidas entre la arcilla y los metales pesados, el papel de ésta como elemento adsorbente de cromo y níquel (totales) adquiere gran relevancia, tanto en suelos agrícolas como en forestales. Para el resto, parece existir una menor proporción de metales pesados adsorbibles y probablemente una mayor abundancia de las formas precipitadas.
- En suelos agrícolas, las correlaciones obtenidas entre los metales pesados y los cationes del suelo son debidas a la composición de los diferentes fertilizantes utilizados (potásicos, magnésicos, etc.) que pueden contener concentraciones traza de metales.
- En cuanto al uso forestal, la falta de correlaciones de los contenidos de metales en la fracción extraíble con las propiedades de estos suelos, sugieren que los contenidos extraíbles de metales pesados podrían proceder de actividades antrópicas.

- En suelos forestales y forestales quemados, la disponibilidad de cromo, cobre y níquel puede explicarse en parte por los procesos de intercambio catiónico dada la correlación de éstos con la CIC y la arcilla.
- Por su parte, la materia orgánica puede llegar a formar complejos con níquel y zinc en suelos forestales y forestales quemados.
- En lo que se refiere a contenidos totales, las correlaciones obtenidas entre cromo y níquel y, plomo y cobre en el uso agrícola y forestal, parecen confirmar el origen común de estos metales pesados, que pueden encontrarse en el suelo asociados a los oxihidróxidos de hierro y manganeso, los cuales presentan una alta capacidad sorcitiva para metales divalentes.
- El tipo de textura no influye en los contenidos extraíbles de metales, ya que éstos son similares para las tres clases estudiadas (franco-arcillo-limosa, franco-arcillosa y arcillosa+arcillo-limosa). No sucede lo mismo en cuanto a los contenidos totales, donde las mayores concentraciones de cromo, níquel y zinc se dan en la clase textural arcillosa+arcillo-limosa, y de plomo y cobre en la franco-arcillosa. La correlación negativa encontrada entre los metales pesados y la arena pone de manifiesto la escasa participación de ésta en los procesos de retención. Adheridos a fracciones coloidales de tamaño limo y para uso agrícola, pueden encontrarse cromo y níquel. En uso forestal, además se añade el zinc.

3) Los índices de movilidad y biodisponibilidad de los metales pesados estudiados indicaron que:

- Cobre y plomo son los elementos más móviles para los tres usos.
- En suelos agrícolas y para estos mismos metales, se obtienen los valores de movilidad más altos, lo que refleja la influencia de las prácticas agrícolas en el contenido extraíble de los mismos, dada su presencia en la composición de fertilizantes y productos fitosanitarios.
- No obstante, en suelos forestales quemados se obtiene un índice de movilidad para el plomo próximo al que se da en suelos agrícolas. Esto pone de manifiesto, la influencia de los efectos del incendio en los contenidos extraíbles de este metal.
- La movilidad del zinc es máxima en suelos forestales.
- El cromo es el que menor índice de movilidad y biodisponibilidad presenta, a pesar de ser uno de los elementos más abundantes respecto a su contenido total, por lo que no se encuentra fácilmente biodisponible para la vegetación.
- Plomo, zinc y, en menor medida el cobre, son los elementos que presentaron un índice de biodisponibilidad más elevado.

4) En general, las concentraciones de metales pesados cuantificadas no exceden los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) establecidos por las diferentes Comunidades Autónomas de España. Sin embargo, de las 24 muestras analizadas, 4 (pertenecientes al uso agrícola) exceden los límites establecidos por algunas de éstas. A partir del índice de movilidad relativa, se ha visto que Pb y Cu han resultado ser los más móviles del conjunto de metales pesados estudiados. Dada la peligrosidad que presentan estos metales pesados de contaminar otros compartimentos ambientales, se considera necesario realizar un muestreo más amplio que permita determinar la causa de las elevadas concentraciones encontradas, con el fin de conocer con mayor precisión si esas zonas constituyen puntos calientes de contaminación. Por lo

general, el conjunto de muestras que exceden y se aproximan a los valores límites se sitúan en los tramos inferiores de la cuenca del río Turia.

Los resultados indican que, las zonas donde realizar muestreos más detallados en la siguiente fase del proyecto EFAMED deberían ser: Benagéber, Bugarra, La Presa, Gea de Albarracín, Teruel, y las cabeceras del Guadalaviar y Alfambra.

7. REFERENCIAS

- Adriano, D.C. (2001). Trace Elements in the Terrestrial Environment: Biogeochemistry, Bioavailability and risk of metals. 2nd edn., Springer-Verlag.
- Agencia Estatal de Meteorología (AEMET). www.aemet.es
- Alloway, B.J. (1990). Heavy Metals in Soils. Blackie & Son Ltd., London. 368.
- Alloway, B.J. (1995). Soil processes and the behavior of metals. En: Heavy metals in soils. (Alloway, B.J. ed.), Blackie Academic and Professional, London. 11-37.
- Alloway, B.J. y Jackson, A.P. (1991). The behaviour of heavy metals in sewage sludge-amended soils. *Science of the Total Environment*, 100, 151-176.
- Alloway, B.J., Thornton, I., Smart, G.A., Sherlock, J.C. y Quinn, M.J. (1988). Metal availability. *Science of the Total Environment*, 75, 41-69.
- Andreu, A.V. (1991). Contenido y Evolución de Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni y Zn en suelos de las Comarca de l'Horta y la Ribera Baixa (Valencia). Universitat de València (Facultat de Farmàcia).
- Arce, M., Boquera, J., Calderón, V., Dabrio, C.J., y Zapatero, M.A. (1983). Posibilidades lignitíferas de la cuenca Neógena de Ademuz (Fosa de Teruel). *Boletín Geológico y Minero*, 94(5), 415-425.
- Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). (2001). Une 77309: Calidad del suelo. Determinación de cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, manganeso, níquel y cinc en extractos del suelo en agua regia. Métodos espectrométricos de absorción atómica con llama y atomización electrotrémica. Disponible en: <http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0024092&pdf=#.UxRVQPI5NcO>
- Balland D. (1984). Fertilisation phosphatée et potassique des cultures. Inst. Tech. Cereales et des Fourrages.
- Basta, N.T., Sloan J.J. (1999). Bioavailability of heavy metals in strongly acidic soils treated with exceptional quality biosolids. *Journal of Environmental Quality* 28, 633-638.
- Bergsten, J. (2006). Sorption and Leaching characteristics of Heavy metals in artificial soil. Tesis Doctoral. Universidad de Missouri (Columbia).
- Blum, W.E.H. (1998). Basic concepts: degradation, resilience and rehabilitation. En: Methods for Assessment of Soil Degradation, R. Lal, W.H. Blum, C. Valentine & B.A. Stewart (Eds.). Advances in Soil Science. CRC Press, New York. 1-16.
- BOE (1998). Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. BOE nº 96 de 22 de abril de 1998, Madrid, 13372-13384.
- BOE (2011). Ley 22/2011, de 28 de Julio, de residuos y suelos contaminados. BOE nº 181 de 29 de julio de 2011, Madrid. 85650-85705.
- Bourg, A.C. (1995). Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility. En *Heavy metals*. Springer Berlin Heidelberg. 19-31.
- Brion, J.R. y Rosso, M.E. (1998). Impacto de los sitios contaminados: medidas de saneamiento. Buenos Aires, s.n. Facultad de Ingeniería. 93.
- Brown, S., Christensen, B., Lombi, E., McLaughlin, M., McGrath, S., Colpaert, J., Vangronsveld, J. (2005). An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environmental Pollution*, 138, 34-45.
- Bundt, M., Zimmermann, S., Blaser, P. y Hagedorn, F. (2001). Sorption and transport of metals in preferential flow paths and soil matrix after the addition of wood ash. *European Journal of Soil Science*, 52, 423-431.
- Burt, R., Wilson, M.A., Mays, M.D., Lee, C.W., 2003. Major and trace elements of selected pedons in the USA. *J. Environ. Qual.* 32, 2109-2121.
- Cabrera, F., Girón Moreno, I.F. y Moreno Lucas, F. (2007). Evolución de la contaminación con elementos traza en los suelos afectados por el vertido de Aznalcóllar. En: *Tendencias actuales de la Ciencia del Suelo*. Huelva. 1, 220-228.
- Cala, V. (1998). Comportamiento de metales pesados en suelos. Terceras Jornadas en Suelos Contaminados. Ministerio de Medio Ambiente, Madrid. 57-72.
- Calzada, V.R.V. (1996). La restauración de la cubierta vegetal en la Comunidad Valenciana. Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo.

- Camarasa Belmonte, A.M. (1990). Génesis de avenidas en pequeñas cuencas semiáridas: la rambla del Poyo (València). *Cuadernos de geografía*, 48, 81-104.
- Carmona González, P. y Ruiz Pérez, J.M. (2000). Las inundaciones de los ríos Júcar y Turia. Universidad de Valencia. *Serie Geográfica*, 9, 49-69.
- Carmona, P. (1990). Evolución holocena de la llanura aluvial costera del río Turia. Departamento de Geografía. Universidad de Valencia. *Cuaternalario y Geomorfología*, 4, 69-81.
- Casanova Sanfélix, L. (2011). Variaciones espaciales y estacionales de los niveles de iones solubles en plantas de una zona gipsícola de Tuéjar. Universidad Politécnica de Valencia. Escuela Técnica Superior de Gandía. Licenciatura en Ciencias Ambientales. Trabajo de Fin de Carrera. 85. Disponible en: <http://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/12290/TFC%20Leticia%20Casanova%20Sanfelix.pdf?sequence=1>
- Casas, C., Varo, J. y Lasala, E.F. (1976). Aportaciones al conocimiento de la flora briológica española: notula III: musgos y hepáticas de los alrededores de Titaguas. *Anales del Instituto Botánico José Cavanilles*, 33, 139-152.
- Certini, G. (2005). Effects of FIRE on properties of forest soils: a review. *Oecologia*, 143: 1-10.
- Chapman, P.M., Wang, F., Janssen, C.R., Goulet, R.R., Kamunde, C.N. (2003). Conducting Ecological Risk Assessments of Inorganic Metals and Metalloids: Current Status. *Human and Ecological Risk Assessment*, 9, 641-697.
- Chen, M., Ma, L.Q., 1998. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils. *J. Environ. Qual.* 27, 1294-1300.
- Colomer, M.J.C. y Sánchez, D.J. (2000). Agricultura y procesos de degradación del suelo. En: *Santa Olalla*, F. M. (ed.). Agricultura y desertificación. Mundi-Prensa. España. 109-131.
- Comunidad de Madrid. (2006). Determinación de Niveles Genéricos de Referencia para protección de la salud humana de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la comunidad de Madrid. Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio de la Comunidad de Madrid. Informe inédito.
- Confederación Hidrográfica del Júcar. (2003). Informe complementario para el Banco Europeo de Inversiones sobre la conducción Júcar-Vinalopó, Comunidad Valenciana. Las aportaciones al Lago de la Albufera.” 40. Disponible en: <http://www.chj.es/es-es/medioambiente/planificacionhidrologica/Documents/Mejora%20del%20Conocimiento/AlbuferaBEL.pdf>
- Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía (CMAJA). (1999). Criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. 253. Disponible en: <http://www.ugr.es/~fjmartin/Criterios%20y%20estandares.pdf>
- Corine Land Cover (CLC) (2000). Disponible en: www.ign.es
- Cuevas, G. y Walter, I. (2011). Metales pesados en maíz (*Zea mays* L.) cultivado en un suelo enmendado con diferentes dosis de compost de lodo residual. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 20(2), 59-68.
- Davies, B.E. (1980). Trace Element pollution. *Applied Soil Trace Elements*, B.E. Davies (Ed.). John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 287-351.
- Dawson, E. J., Macklin, M. G. (1998). Speciation of heavy metals in floodplain and flood sediments: a reconnaissance survey of the Aire Valley, West Yorkshire, Great Britain. *Environmental Geochemistry and Health*, 20, 67-76.
- De Haan, F. A. M. y Zwerman, P. J. (1978). Soil Chemistry. A-Basic elements. *Elsevier*, 10, 192-272.
- de Puig, C.C. y Brugés, M. (1980). Estudio comparativo de la flora briológica de algunas sierras del Sistema Ibérico. Real Jardín Botánico. *Anales del Jardín Botánico de Madrid*, 37(2), 417-430.
- Degryse, F., Smolders, E., Parkerm, E. (2009). Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications – a review. *European Journal Soil Science*, 60, 590-612.

- Directiva 86/278/CEE del Consejo de 12 de junio de 1986 relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura. Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31986L0278:ES:NOT>
- Dudka, S., Ponce - Hernández, R., Tate, G., Hutchinson, T. C. (1996). Forms of Cu, Ni and Zn in soils of Sudbury, Ontario and the metal concentrations in plants. *Water, Air and Soil Pollution*, 90, 531-542.
- Ekosse, G.I.E., Fouche, P.S., Mashatola, B. (2006). Total organic carbon in soils and its relation with manganese concentrations in soils and vegetation close to an abandoned manganese mine. *International Journal of Environmental Science and Technology* 3, 15-24.
- Eriksson, H.M. (1998). Short-term effects of granulated wood ash on forest soil chemistry in SW and NE Sweden. *Scandinavian Journal of Forest Research. Supplement (Sweden)*.
- Etiegni, L., y Campbell, A.G. (1991). Physical and chemical characteristics of wood ash. *Bioresource technology*, 37(2), 173-178.
- European Comission. (2001). Survey of wastes spread on land. Appendix F: Germany, 297-359. Disponible en: http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/compost/landspreading_annexes1.pdf
- Fabre, M.S., Ojeda, A.O., y Tena, M.V.L. (2008). El río Guadalquivir: su comportamiento hidrológico. *Rehaldia: Revista del Centro de Estudios de la Comunidad de Albaracín*, (7), 37-52.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L. (2001). Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 114, 313-324.
- FAO (2003). Global and National Soil and Terrain Digital Database (SOTER).
- Fassbender, H.W. y Bornemisza, E. (1987). Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. *lica*. 425.
- Felipó, M.T., Garau, M.A. (1987). La Contaminació del Sòl. Procés de Degradació del Medi Edifici i de l'Entorn. Quaderns d'Ecologia Aplicada, Servei del Medi Ambient, Diputació de Barcelona, Barcelona. 85.
- Fernández Fernández, M.M., Aguilar Perez, M.I., Carrique Pérez, J.R., Tortosa Domingo, J., García García, C., López Rodríguez, M., Pérez Morales, J.M. (2001). Suelo y Medio Ambiente en Invernaderos. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca.
- Ferré Huguet, N. (2007). Nivells de metalls pesants a la conca catalana del riu Ebre. Avaluació del risc per a la població i l'ecosistema. Tesis doctoral. Universitat Rovira i Virgili, Reus (Barcelona).
- Figueras, J. (2009). Ponencia *Grandes castástrofes tóxicas*. Disponible en: <http://www.formacionsanitaria.com/cursos/ToxicologiaIV/material/Ponencia4-30enero2009.pdf>
- Finney, K. y Pearce, I. (1986): Land contamination and reclamation. En: *Understanding of Our Environment*, R. E. Hester, ed. Royal Soc. of Chemistry, London, 329-337.
- Föstner, U. (1987). Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles. En "Metal Speciation, Separation and Recovery", J.W. Patterson & Passino, eds. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan. 3-26.
- Franco, A., Schuhmacher, M., Roca, E., Domingo, J.L. (2006). Application of cattle manure as fertilizer in pastureland: Estimating the incremental risk due to metal accumulation employing a multicompartiment model. *Environment International*, 32, 724-732.
- Gagnard, J., Huguet, C. y Ryser, J.P. (1988). L'analyse du sol et du végétal dans la conduite de la fertilisation: le contrôle de la qualité des fruits. *Org. Int. Lutte biologique et inyégrée*.
- Galán Huertos, E., Romero Baena, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Macla*, 10, 48-60.
- García, H., El Zauahre, M., Acosta, Y., Revilla, A., Reyes, N. y Morales, C. (2011). Metales pesados en un suelo afectado con aceite proveniente de motores de combustión interna. *Multiciencias*, 11(1), 26-34.
- Gaur, A., Adholeya, A. (2004). Prospects of arbuscular mycorrhizal fungi in phytoremediation of heavy metal contaminated soils. *Current Science*, 86, 528-534.
- Ge, Y., Murray, P., Hendershot, W. (2000). Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environmental Pollution*, 107, 137-144.

- Generalitat Valenciana (2008a). La Huerta de Valencia: Plan de Acción Territorial de Protección.173. Disponible en: <https://www.cma.gva.es/web/indice.aspx?nodo=77862&idioma=C>
- Generalitat Valenciana, (2008b). La innovación en el sector textil – confección de la Comunidad valenciana. Alto Consejo Consultivo en investigación y Desarrollo de la Presidencia de la Generalitat valenciana. 209. Disponible en: <http://www.vicepresidencia.gva.es/documents/673925/86a0617d-1a7c-457f-855f-8f5701a2d269>
- Generalitat Valenciana. (2013). Conselleria d'Infraestructura, Territori i Medi Ambient. Disponible en: <http://ww.cma.gva.es>
- Gil, C., Boluda, R., Ramos, J. (2004). Determination and evaluation of cadmium, lead and nickel in greenhouse soils of Almeria (Spain). *Chemosphere* 55, 1027-1034.
- Giménez, M. y Bratos, J. (1985). Análisis de suelos. Ed. ERT. España.
- Gimeno García, E., Andreu, V., Boluda, R. (1999). Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution* 92, 19-25.
- Gimeno-García, E. (1993). Impacto de la actividad agrícola y especiación química de metales pesados en un suelo de arrozal del parque natural de l'Albufera (Valencia). Memoria para optar al grado de Licenciada en Ciencias Biológicas. Valencia.
- Gimeno-García, E. y Andreu, V. (1996). Total content and extractable fraction of cadmium, cobalt, copper, nickel, lead and zinc in calcareous orchard soils. *Commun Soil Science and Plant Analysis*. 27(13-14), 2633-2648.
- Giner, S. C. (2005). La ciudad y la huerta. *Historia Agraria*, (35), 145-164.
- Giovannini, G., Lucchesi, S., Giachetti, M. (1990). Beneficial and detrimental effects of heating on soil quality. En: *Goldammer, J.G., Jenkins, M.J.* Editors. Fire in ecosystem dynamics: Mediterranean and Northern perspectives. The Hague. Academic Publishing, 95-102.
- González Flores, E., Tornero Campante, M.A., Ángeles Cruz, Y., Bonilla y Fernández, N. (2009). Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 25(1), 15-22.
- González, I.; López, M.; Romero, A.; Fernández Caliani, J.C.; Aparicio, P. y Galán E. (2008): Influencia de la composición mineralógica sobre la movilidad de elementos traza en suelos agrícolas afectados por explotaciones mineras de la Faja Pirítica Ibérica. *Geotemas*, 10, 977-980.
- González, L.P. y Vargas, J.R.M. (2009). La valoración de la fragilidad visual del paisaje en la planificación territorial. Ministerio de Medio Ambiente. Demarcación de Costas de Valencia. Departamento de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería Civil. Universidad Politécnica de Valencia. 1441-1456.
- Gustafsson, J.P., Pechova, P., Bergren, D. (2003). Modeling metal binding to soils: the role of natural organic matter. *Environmental Science Technology*, 37, 2767–2774.
- Gutiérrez, M. y Peña. J.L. (2006). Geomorfología de la región de Alfambra, en XL Curso de Geología Práctica, Teruel.
- Gutiérrez, M. y Peña. J.L. (2006). Geomorfología de la Sierra de Albarracín. Universidad de Verano de Teruel.
- Hamilton, E.I. (1995). State of the art of trace element determinations in plant matrices: determination of the chemical elements in plant matrices, an overview. *Science of the total environment*, 176(1), 3-14.
- Harter, R.D. y Naidu, R. (2001). An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65(3), 597-612.
- Holmgren, G.G.S., Meyer, M.W., Chaney, R.L., y Daniels, R.B. (1993). Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. *Journal of environmental quality*, 22(2), 335-348.
- Hooda, P.S., McNulty, D., Alloway, B.J., y Aitken, M.N. (1997). Plant availability of heavy metals in soils previously amended with heavy applications of sewage sludge. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 73(4), 446-454.
- Ignatavicius, G., SakalauskienC, G., Oškinis, V. (2006). Influence of land fires on increase on heavy metal concentrations in river waters of Lithuania. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 14(1), 46a–51a.

- IHOBE. (1998). Investigación de la Contaminación del Suelo. Valores Indicativos de Evaluación (VIE-A, VIE-B, VIE-C). Departamento de Ordenación del Territorio y Medio Ambiente. Gobierno Vasco.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). (2006). <<IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans>>. Cobalt in Hard Metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide. Lyon, France. 86, 39-155. Disponible en: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol86/mono86.pdf>
- International Agency for Research on Cancer (IARC). (2012). <<IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans>>. Arsenic, Metals, Fibres and Dusts. A review of human carcinogens. Lyon, France. 100C, 149-167. Disponible en: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C.pdf>
- ISO 12914:2012. Soil quality—Microwave-assisted extraction of the aqua regia soluble fraction for the determination of elements. Disponible en: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:12914:ed-1:v1:en>
- Jenckins, D.A., Gareth, R. (1980). Trace elements in rocks, soils, plants and animals: introduction. Applied Soil Trace Elements, B.E. Davies (Ed.). John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1-20.
- Jopony, M. y Young, S.D. (1994). The solid solution equilibria of lead and cadmium in polluted soils. *European Journal of Soil Science*, 45(1), 59-70.
- Jordá, J.D., Juárez, M., Sánchez, J.J., Sánchez, A. (2004). Diagnóstico del potencial nutritivo del suelo. Publicaciones de la Universidad de Alicante. 86.
- Jovanovic Stankov, V. P., Ilic, M.D., Markovic, M.S., Mitic, V.D, Nikolic Mandic S.D., Stojanovic, G.S. (2011). Wild fire impact on copper, zinc, lead and cadmium distribution in soil and relation with abundance in selected plants of Lamiaceae family from Vidlic Mountain (Serbia). *Chemosphere*, 84, 1584–1591.
- Junta de Andalucía (2000). Informe 1999, Medio Ambiente en Andalucía. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía, Sevilla.
- Junta de Residuos de Cataluña. Niveles Genéricos de Referencia. Valores de los NGR para metales aplicables a Cataluña. Disponible en: <http://www.arc-cat.net/ca/altres/sols/ngr.html>
- Kabata – Pendias, A. y Pendias, H. (1984). Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, 315.
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma*, 122(2), 143-149.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (1992 y2001). Trace elements in soils and plants. CRC Press Llc.
- Kahl, J.S., Fernandez, I.J, Rustad, L.E. y Peckenham, J. (1996). Treshold application rates of wood ash to an acidic forest soil. *Journal of Environmental Quality*, 25, 220-227.
- Karaca, A. (2004). Effect of organic wastes on the extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in soil. *Geoderma*, 122, 297–303.
- Kennedy, V.H., Sanchez, A.L., Oughton, D.H., y Rowland, A.P. (1997). Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. *Analyst*, 122(8), 89R-100R.
- Khanna, P.K., Raison, R.J., y Falkiner, R.A. (1994). Chemical properties of ash derived from Eucalyptus litter and its effects on forest soils. *Forest Ecology and Management*, 66(1), 107-125.
- Kloke, A. y Einkmann, Th. (1991): Nutzung und schutzbezogene Orientierungsdaten für (Schad) Stoffe in Böden, Sonderdruck aus Heft 1.8.
- Kothe, E. y Varma, A. (2012). Bio-Geo Interactions in Metal-Contaminated Soils, Soil Biology 31, Chapter 15: *The Role of Organic Matter in the Mobility of Metals in Contaminated Catchments*. Fârcăsanu, IC.; Iordache, C.; Neagoe, A. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Kovda, V.A. (1964). Microelements of the soils in the Union Sovietic Socialist Republics. UNESCO/NR/NS/49.
- Krishnamurti, G. S. R.; Smith, L. H.; Naidu, R. (2000). Method for assessing plant-available cadmium in soils. *The Free Library*. Disponible en: <http://www.thefreelibrary.com/Method%20for%20assessing%20plant-available%20cadmium%20in%20soils.-a063789692>

- Lacalle Pareja, B., Fernández del Pino Navarro, P., González García, P., Romero Limón, A. (2000). Diferencias en la biodisponibilidad de metales pesados entre suelos naturales y suelos contaminados. *Edafología*, 7, 251-265.
- Lavorel, S., Canadell, J., Rambal, S., Terrades, J. (1998). Mediterranean terrestrial ecosystems: research priorities on global change effects. *Global Ecology and Biogeographical Letters*, 7, 157-166.
- Ley 1/2005, de 4 de febrero, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo. BOPV nº 32 de 16 de febrero de 2005, 2085-2135.
- Lijzen, J.P.A., Baars, A.J., Otte, P.F., Rikken, M., Swartjes, F.A., Verbruggen E.M.J., van Wezel, A.P. (2001). Technical evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and Groundwater. Human and ecotoxicological risk assessment and derivation of risk limits for soil, aquatic sediment and groundwater. RIVM report 711701023. National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM). Disponible en: <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701023.html>
- Lindsay, W.L. (1979). Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons Ltd.
- Liodakis, S., Tsoukala, M. y Katsigiannis, G. (2009). Laboratory Study of Leaching Properties of Mediterranean Forest Species Ashes. *Water Air and Soil Pollution*, 203, 99-107.
- Lloret, F. (2004). Régimen de incendios y regeneración. Valladares, F. (Ed.), *Ecología del bosque mediterráneo en un mundo cambiante*, Madrid. 101-126.
- Ma, L.Q., Tan, F., Harris, W.G., 1997. Concentrations and distributions of eleven metals in Florida soils. *J. Environ. Qual.* 26, 769-775.
- Macías Vázquez, F. (1993). Contaminación de suelos: algunos hechos y perspectivas. En *Problemática geoambiental y desarrollo. V Reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio*. Murcia. 53-74.
- Maliou, E., Malamis, M. y Sakellarides, P. O. (1992). Lead and cadmium removal by manganese mine. *International Journal of Environmental Science and Technology* 3, 15-24.
- Manzione, M.A., y Merrill, D.T. (1989). Trace metal removal by iron coprecipitation: Field evaluation: Final report (No. EPRI-GS-6438). Electric Power Research Inst., Palo Alto, CA (USA); Brown and Caldwell, Pleasant Hill, CA (USA).
- MAPA (1994). Métodos Oficiales de Análisis. Tomo III. Servicio de Publicaciones del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA), Madrid. 102.
- Margui, E., Queralt, I., Carvalho, M.L., Hidalgo, M. (2007). Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features. *Environmental Pollution* 145, 179-184.
- Marmo, L. (2003). Heavy metals in the context of EU policies on soil and waste. En *Aromis workshop, Kloster Banz, Germany*.
- Martínez, G., Senior, W., Márquez, A. (2006). Heavy metal speciation in the surface water dissolved fraction of the low watershed and plume of the Manzanares River, Sucre State, Venezuela. *Ciencias Marinas*, 32, 239-257.
- McBride, M. B. (1997). Environmental chemistry of soils. Oxford. Univ. Press. USA. 416.
- McBride, M., Sauve, S. y Hendershot, W. (1997). Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*, 48(2), 337-346
- McLean, J. E. y Bledsoe, B. E. (1992). Behaviour of metals in soils. *Washington, USA. Environmental Protection Agency (EPA). Ground Water Issue*, EPA 540-S-92-018, 25.
- Meiwees, K.J. (1995). Application of lime and wood ash to decrease acidification of forest soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 143-152.
- Micó Llopis, C. (2005). Estudio de metales pesados en suelos con cultivos hortícolas de la provincia de Alicante. Tesis doctoral. Universidad de Valencia.
- Micó, C., Recatalá, L., Peris, M. y Sánchez, J. (2006). Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65(5), 863-872.
- Millán, M.M., Estrela, M.J., Badenas, C. (1998). Meteorological processes relevant to forests fire dynamics on the Spanish Mediterranean Coast. *Journal of Applied Meteorology*, 37, 83-100.
- Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (MAFF) (1986). The analysis of agricultural materials. 3rded. Her Majesty's Stationery Office. London, UK.

- Mingorance Álvarez, M.D. (2010). El suelo, regulador físicoquímico de elementos traza para las plantas. *C4 y CAM. Características generales y uso en programas de desarrollo de tierras áridas y semiáridas: Homenaje del doctor Julio López Gorgé*, 108, 277-283.
- Ministerio de Medio Ambiente (MIMAM). (2000). Libro Blanco del Agua en España. 637.
- Mohapatra, P.K. (2008). Textbook of environmental microbiology. IK International, New Delhi. 411-418.
- Morales Vallejo, P. (2008). Estadística inferencial: el error típico de la media. En: *Estadística aplicada a las Ciencias Sociales*. Universidad Pontificia Comillas. Madrid.
- Morell, J. (2001). El factor de la precipitación en la formación de avenidas en la cuenca alta del Turia. Zaragoza. *Geographica*, 40, 47-74.
- Moreno, A.M., Pérez, L., Cano, M.A. y González, J. (1993). Contenido en metales pesados y relación con parámetros edáficos en suelos agrícolas de la Comunidad de Madrid. *Ecología*, 7, 27-35.
- Mortvedt, J.J. (2000). Bioavailability of micronutrients. *Handbook of Soil Science*. Ed. in chief ME Sumner. CRC Press LLC, Boca Raton, FL. D71-D86.
- Mouillot, F., Rambal, S., Joffre, R. (2002). Simulating climate change impacts on fire frequency and vegetation dynamics in Mediterranean-type ecosystem. *Global Change Biology*, 8, 423-437.
- National Research Council (NRC). 2005. *Mineral Tolerance of Animals*. Second Edition. The National Academies Press. Washington, D.C. 496.
- Navarro, A., Carbonell, M. (2007). Evaluation of groundwater contamination beneath an urban environment: The Besòs river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Environmental Management*, 85 (2), 259-269.
- Navas, A., Lindhorfer, H. (2003). Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of the central Ebro Valley (Spain). *Environment International* 29, 61-68.
- Navas, J. (2003). Monografía sobre recursos minerales de cobalto en España. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. Serie: Recursos Minerales nº4. Ministerio de Ciencia y Tecnología. Disponible en: <http://www.igme.es/internet/recursosminerales/publicaciones/Articulos/pdf/Cobalto.pdf>
- Nieminen, M., Piirainen, S., Moilanen, M. (2005). Release of mineral nutrients and heavy metals from wood and peatash fertilizers. Field studies in Finnish forest soils. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 20, 146-153.
- Occupational Safety & Health Administration (OSHA). Occupational Health Guideline for Chromic Acid and Chromates. Septiembre de 1978 [citado agosto 8 de 2003]. Disponible en: <http://www.cdc.gov/niosh/pdfs/0138.pdf>
- Oliver, M.A. (1997). Soil and human Health: a review. *European Journal of Soil Science*, 48, 573-592.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). International Chemical Safety Cards, Sodium Dichromate (Anhydrous). Marzo de 2001 [citado agosto de 2003]. Disponible en: <http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/icsc13/icsc1369.htm>
- Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE), (2001). Examen de la OCDE sobre las Comarcas Centrales de la Comunidad Valenciana, Universidad Politécnica de Valencia.
- Ouyang, T., Zhu, Z., Kuang, Y., Huang, N., Tan, J., Guo, G., Gu, L., Sun, B. (2006) Dissolved trace elements in river water: spatial distribution and the influencing factor, a study for the Pearl River Delta Economic Zone, China. *Environmental Geology* 49, 733-742.
- Parkin, T.B., y Robinson, J.A. (1993). Statistical evaluation of median estimators for lognormally distributed variables. *Soil Science Society of America Journal*, 57(2), 317-323.
- Pausas, J.G. (2004). Changes in fire and climate in the eastern Iberian Peninsula (Mediterranean Basin). *Climate Change*, 63, 337-350.
- Peña, J.L., et al. (1985). Geomorfología de la provincia de Teruel, Instituto de Estudios Turolenses, Teruel.
- Pereira, M.G., Trigo, R.M., Cámara, C.C., Pereira, J.M.C., Leite, S.M. (2005). Synoptic patterns associated with large summer forest fires in Portugal. *Agricultural and Forest Meteorology*, 129, 11-25.

- Pereira, P., Úbeda, X. (2010). Spatial distribution of heavy metals released from ashes after a wildfire. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 18 (1), 13-22.
- Pereira, P., Ubeda, X., Martin, D.A., Guerrero, C., Mataix- Solera, J. (2009). Temperature effects on the release of some micronutrients from organic matter from Mediterranean forests. A Comparision between a laboratory experiment and prescribed fired. *International Meeting of Fire Effects on Soil Propierties 2nd Edition, 11-15 February, Marmais, Turkey*.
- Peris, M., Micó, C., Recatalá, L., Sánchez, J. (2007). Heavy Metal contents in hortictlural crops of a representative area of the European mediterranean región. *Sciencie of the Total Environment*, 378, 42-48.
- Piñol, J., Terrades, J., Lloret, F. (1998). Climate warming, wildfire hazard, and wildfire occurrence in coastal eastern Spain. *Climate Change*, 38, 345-357.
- Pitman, R.M. (2006). Wood ash use in forestry – a review of the environmental impacts. *Forestry*, 79(5), 563-588.
- Pla, J.H. (1991). Explotación de recursos geológicos en la periferia valenciana: Camp de Túria y Hoya de Buñol-Chiva. *Cuadernos de geografía*, 49, 49-67.
- Porta, J., Alcañiz, J.M., Castells, E., Cruañas, R., Danès, R., Felipó, M.T., ... y Teixidor, N. (1987). Introducció al coneixement del sòl. *Sòls dels països catalans*.
- Porta, J., López-Acevedo, M. y Roquero, C. (2003). Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Ediciones Mundi-Prensa. *Madrid*. 907.
- Pourbaix, M. y de Zoubov, N. (1963). Atlas d'équilibres électrochimiques.
- Primo, E.Y. Carrasco, J.M. (1981). Química agrícola I: Suelos y fertilizantes, editorial Alhambra, España.
- Quinn, G.P., Keough, M.J. (2002). Experimental design and data analysis for biologists. Cambridge University Press, United Kingdom.
- Rady, N.C. y Weil, R.R. (2002). The nature and properties of soils. Prentice Hall, New Jersey (USA), 960.
- Ramirez, A. (2002) Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. Facultad de Medicina. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 63(1), 51-64.
- Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Publicado en: BOE nº15, de 18 de enero de 2005. 1833-1843. Disponible en: <http://www.boe.es/boe/dias/2005/01/18/pdfs/A01833-01843.pdf>
- Reyes Guzmán, M., y Avendaño Prieto, G. (2012). Environmental study on ecological lead risks in soils. *Revista EAN*, 72, 66-75.
- Reyes-Gutiérrez, L.R., Romero-Guzmán, E.T., Olmos-Salinas, M.G. y Rodríguez-Castillo, R. (2009). Chemical species of chromatite of an industrial landfill in the León valley, Guanajuato, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26(1), 104-116.
- Ritchie, G.S.P., Sposito, G. (1995). Speciation in soils. Chemical Speciation in the Environment, A.M. Ure, C.M. Davidson (Eds.). Blackie Academic & Professional, Glasgow. 201-233.
- Robles, S., Toro, M., Nuño, C., Avilés, J., Alba-Tercedor, J., Álvarez, M., ... y Ramon, G. (2002). Descripción de las cuencas mediterráneas seleccionadas en el proyecto GUADALMED. *Limnetica*, 21(3-4), 35-61.
- Rosas, H. (2001). Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. UPC, Universitat Pública de Catalunya.
- Rosenberg, O., Persson, T., Högbom, L., Jacobson, S. (2010). Effects on wood-ash application on potential carbon and nitrogen mineralisation at two forest sites with different tree species, climate and N status. *Forest Ecology and Management*, 260, 511-518.
- Saarsalmi, A., Mälikönen, E. y Piirainen, S. (2001). Effects of wood ash fertilization on forest soil chemical properties. *Silva Fennica*, 35(3), 355-368.
- Sahuquillo, A., Rigol, A. y Rauret, G. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 22(3), 152-159.
- Sánchez, R.S., Arellano, A.O., López, J.D. y Padilla, S.B. (2002). Aplicación de lavado y estiércol para recuperar suelos salinos en la Comarca Lagunera, México. *Terra*, 20(3), 329-336.

- Serrato, F.B., Díaz, A.R., Sarriá, F.A., Brotons, J.M., y López, S.R. (2010). Afectación de suelos agrícolas por metales pesados en áreas limítrofes a explotaciones mineras del Sureste de España. *Papeles de geografía*, 51, 45-54.
- Servicio de Ocupación del Suelo (SIOSE) (2005). Disponible en: <http://www.ign.es/ign/main/index.do>
- Shuman, L.M. (1991). Chemical forms of micronutrients in soils. *Micronutrients in agriculture*, 113-144
- Silviera, M.L.A. et al. (2003). Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, 60(4), 793-806.
- Solano Marín, A.M. (2005). Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc. Trabajo de Grado para optar al título de Doctora en Química. Universidad de Murcia.
- Someshwar, A.V. (1996). Wood and combination wood-fired ash characterization. *Journal of Environmental Quality*, 25, 962-972.
- Swedish Environmental Protection Agency. (1997). Development of generic guideline values: Model and data used for generic guideline values for contaminated soils in Sweden. Report no. 4639. Swedish Environmental Protection Agency. Estocolmo.
- Tiller, K.G. (1989). Heavy metals in soils and their environmental significance. *Advances in Soil Science*, 9, 113-142.
- Tiller, K.G. (1992). Urban soil contamination in Australia. *Soil Research*, 30(6), 937-957.
- Tiller, K.G. y Merry, R.H. (1982). Copper pollution of agricultural soils. *Copper in Soils and Plants*. Academic Press, Sydney, 119-140.
- Tisdale, S.L. y Nelson, W.L., (1991). *Fertilidad de los suelos y fertilizantes*. Uteha. México. 760.
- Townend, J. (2012). Practical statistics for environmental and biological scientists. Ediciones John Wiley & Sons. University of Aberdeen, UK.
- Trigo, R.M., Pereira, J.M.C., Pereira, M.G., Mota, B., Calado, T.J., Cámara, C.C., Santo, F.E. (2006). Atmospheric conditions associated with the exceptional fire season of 2003 in Portugal. *International Journal of Climatology*, 26, 1741-1757.
- Turekian, K.K. y Wedepohl, K.H. (1961). Distribution of the trace elements in soils. Consultants Bureau.
- U.S. Geological Survey, U.S. Department of the interior. *Mineral Commodity Summaries*, 2008. Disponible en: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2008/mcs2008.pdf>
- US EPA (1998). Method 3051A Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. Disponible en: <http://www.quimilab.com.br/PDFLA/Digest%E3o%20de%20amostras%20por%20microondas.pdf>
- US EPA (2004). Preliminary Remediation Goals. Disponible en : <http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/index.html>
- US EPA (2005). Ecological Screening Levels for Cobalt. Disponible en: http://www.epa.gov/ecotox/ecossl/pdf/eco-ssl_cobalt.pdf
- US EPA (2005a). Ecological Screening Levels for Cadmium. Disponible en: http://www.epa.gov/ecotox/ecossl/pdf/eco-ssl_cadmium.pdf
- US EPA (2005b). Ecological Screening Levels for Chromium. Disponible en: http://www.epa.gov/ecotox/ecossl/pdf/eco-ssl_chromium.pdf
- US EPA (2005c). Ecological Screening Levels for Lead. Disponible en: http://www.epa.gov/ecotox/ecossl/pdf/eco-ssl_lead.pdf
- US EPA (2006). Ecological Screening Levels for Copper. Disponible en: http://www.epa.gov/ecotox/ecossl/pdf/eco-ssl_copper.pdf
- USA EPA (2007a). Integrated Risk Information System, NCEA-F-1098. Environmental Protection Agency, Washington.
- US EPA (2007b). Ecological Screening Levels for Nickel. Disponible en: http://www.epa.gov/ecotox/ecossl/pdf/eco-ssl_nickel.pdf
- US EPA (2007c). Ecological Screening Levels for Zinc. Disponible en: http://www.epa.gov/ecotox/ecossl/pdf/eco-ssl_zinc.pdf
- Valcárcel, M. y Ríos, A. La Calidad en los Laboratorios Analíticos. Ed. Reverté, Barcelona, 1992. *Search PubMed*, 177-222.

- Van den Berg, R. (1995). Human exposure to soil contamination: a qualitative and quantitative analysis towards proposals for human toxicological intervention values. RIVM Report no. 725201011. National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM). Disponible en: <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/725201011.html>
- Vanselow, A.P. (1966). Cobalt. En: Diagnostic criteria for plants and soils. Ediciones Chapman, HD. Riverside, CA: University of California Division of Agricultural Science. Capítulo 10, 142-156.
- Varian (1997). Atomic Spectroscopy. Publication N° 004559554. Australia. 40.
- Viegas, D.X., Abrantes, T., Palheiro, P., Santo, F.E., Viegas, M.T., Silva, J., Pessanha, L. (2006). Fire weather during 2003, 2004 and 2005 fire seasons in Portugal. *Forest Ecology and Management*, S60.
- Vijayaraghavan, K. et al. (2005). Biosorption of cobalt (II) and nickel (II) by seaweeds: batch and column studies. *Separation and Purification Technology*, 44, 53-59.
- Vik, Eilen A. et al. (1999). Guidelines for the risk assessment of contaminated sites. Report 99:06. Norwegian Pollution Control Authority. Oslo.
- Walker, D.J., Clemente, R., Roig, A., Bernal, M.P. (2003). The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environmental Pollution*, 122, 303-312.
- Wilcke, W. y Döhler, H. (1995). Heavy metals in agriculture. *German. KTBL-Arbeitspap*, 217.
- WRB. 2006. World reference base for soil resources 2006. A framework for international classification, correlation and communication. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome. 79-80.
- Zhao Lu, Y.L., Schulin, R., Weng, L., Nowack. (2007). Coupled mobilization of dissolved organic matter and metals (Cu and Zn) in soil columns. *Geochim Comsochim Acta*, 71, 3407-3418.

8. ANEXO

Unidades de paisaje en la zona de estudio

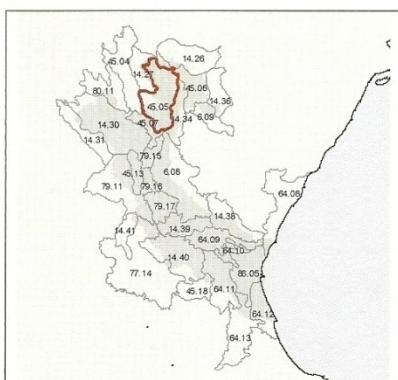
Para la identificación de cada una de las unidades de paisaje se utilizó y se integró en el mismo sistema geodésico de referencia (ETRS89), la información existente de diversas fuentes:

- Atlas de los Paisajes de España (MAGRAMA), del que se extrajeron y digitalizaron las unidades de paisaje, alas que se le insertaron distintos tributos de consulta.
- Mapa geológico a escala 1:200 000 del IGME
- Mapa edafológico (MAGRAMA) a escala 1:1000000
- Cartografías generales hojas 50000 y 25000 del IGN
- Generalización de usos y cubiertas del suelo (SIOSE a escala original 1:250000)
- Redes de drenaje y masas de agua de la Confederación Hidrográfica del Júcar
- Redes de Estaciones de Depuración de Aguas Residuales (EDARs) de las comunidades autónomas de Aragón y Valenciana

NOTA: En la información presentada ha habido un problema en la impresión final de los mapas de usos del suelo, y en algunos casos, hay cierta discordancia entre los colores del mapa y la leyenda (i.e. el uso ganadero no aparece representado en los mapas). En consecuencia, su presentación gráfica presenta deficiencias que no se han podido subsanar.

FICHA DE CARACTERIZACIÓN DE LAS GRANDES UNIDADES DE PAISAJE

Nº 45.05



Unidad:

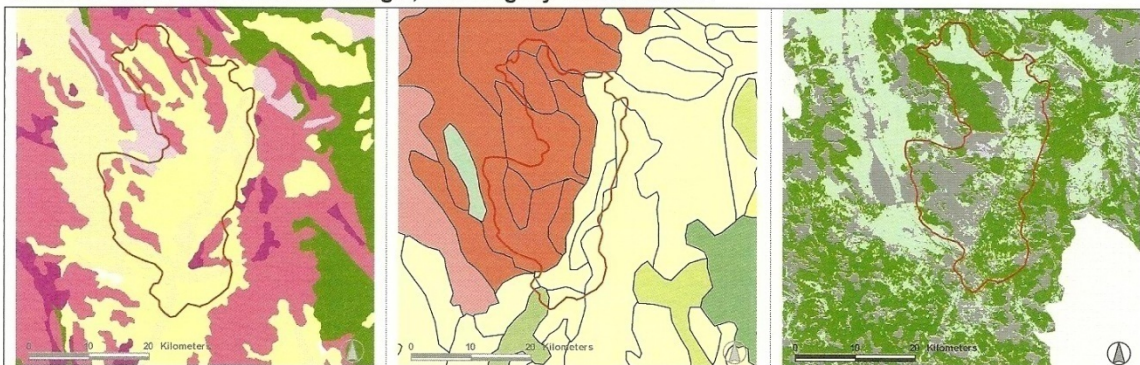
Depresión Ibérica (45) Valle del Alfambra entre Teruel y Visedo (05)

Descripción Breve:

Los corredores y depresiones ibéricas, son en general depresiones alargadas que separan las sierras ibéricas por lo que, con frecuencia, se orientan según la dirección NO-SE.

El valle del Alfambra posee un clima continental con matices mediterráneos, poseyendo un paisaje rural donde el cultivo predominante es el regadío

CARACTERIZACIÓN BÁSICA: Geología, Edafología y Usos del Suelo



Areniscas, Conglomerados, arcillas calizas y evaporitas	Inceptisol – Ochrept - Xerochrept	Agrícola de Secano
Gravas, conglomerados, arenas y limos	Aridisol – Orthid - Calciorthid	Agrícola de Regadío
Conglomerados, areniscas, arcillas y calizas. Evaporitas	Entisol – Orthent – Xerorthent+Xerofluvent	Ganadero
Calizas, dolomías y margas. Areniscas y conglomerados		Masas de Agua
Conglomerados, areniscas, calizas, yesos y arcillas versicolores		Usos Artificiales
		Usos Naturales

CARACTERIZACIÓN HIDROLÓGICA: redes de drenaje y calidad de las aguas

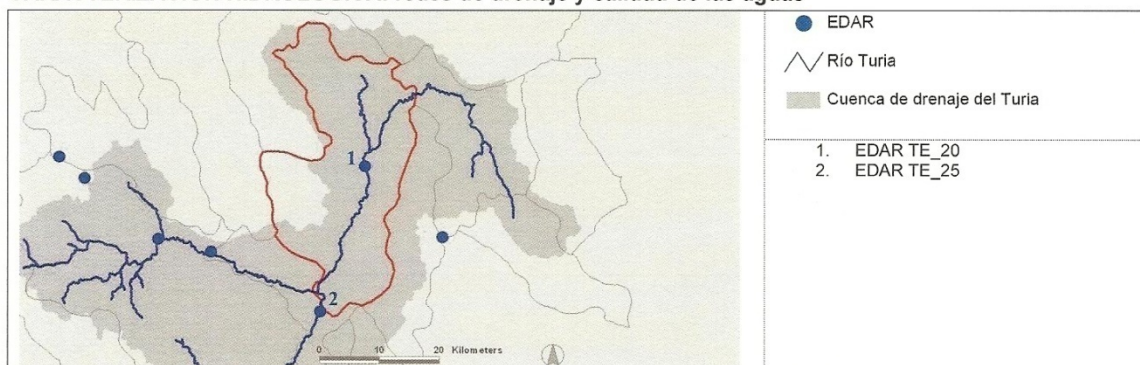
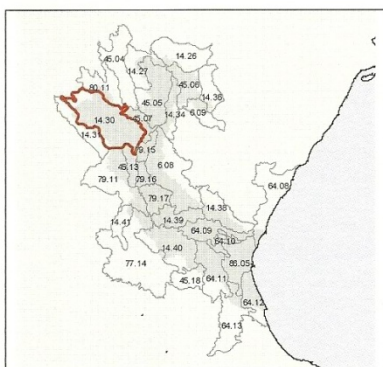


Figura 8.1. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 45.05, correspondiente al Valle del Alfambra entre Teruel y Visedo. (Fuente: Equipo EFAMED).

FICHA DE CARACTERIZACIÓN DE LAS GRANDES UNIDADES DE PAISAJE

Nº 14.30



Unidad:

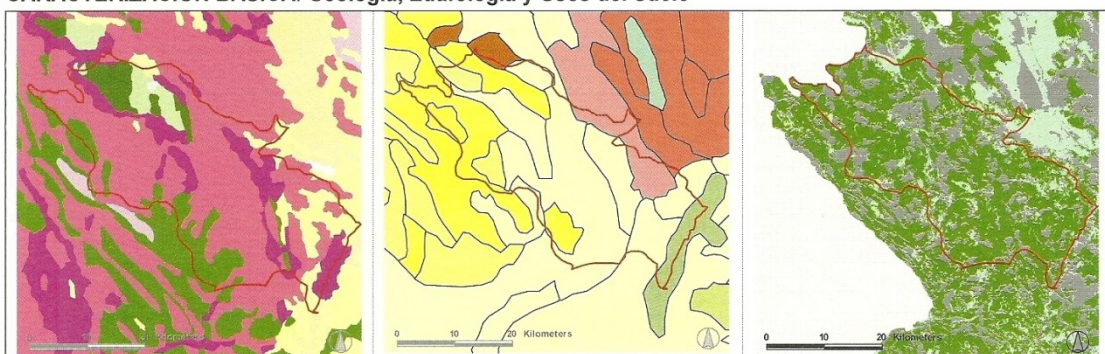
Sierra Ibérica (14) Sierra de Albarracín (30)

Descripción Breve:

Los tipos de paisaje de Sierras Ibérica, vienen definidos por una litología similar, calcárea, y por aprovechamiento tradicionales parecidos (pastoreo y explotación forestal de pino).

La sierra de Albarracín posee muchos de sus rasgos comunes a los macizos ibéricos. Su fisionomía es de altas "serranías" modeladas fundamentalmente en materiales de cobertura mesozoica, cortadas en profundas hoces por los ríos.

CARACTERIZACIÓN BÁSICA: Geología, Edafología y Usos del Suelo



Areniscas, conglomerados, arcillas; calizas y evaporitas	Aridisol – Orthid - Camborthid	Agrícola de Secano
Cuarcitas, pizarras, areniscas y calizas	Inceptisol – Ochrept - Xerochrept	Agrícola de Regadío
Dolomías, calizas y margas. Areniscas	Inceptisol – Ochrept - Ustochrept	Ganadero
Areniscas, pizarras y calizas	Inceptisol – Ochrept - Cryochrept	Masas de Agua
Conglomerados, areniscas, calizas, yesos y arcillas versicolores	Inceptisol – Umbrept - Cryumbrept	Usos Artificiales
Calizas, dolomías y margas. Areniscas y conglomerados	Entisol – Orthent – Xerorthent+Xerofluvent	Usos Naturales
	Alfisol – Boralf - Cryoboralf	

CARACTERIZACIÓN HIDROLÓGICA: redes de drenaje y calidad de las aguas

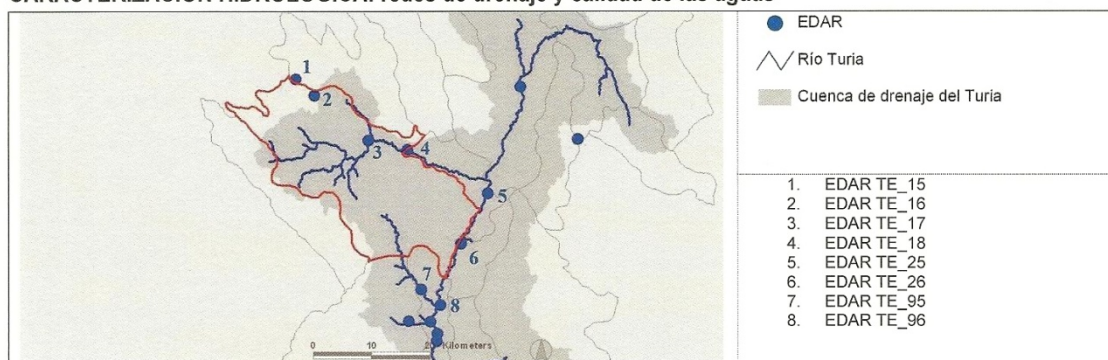
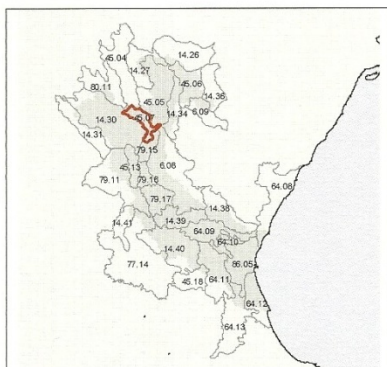


Figura 8.2. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 14.30, correspondiente a la sierra de Albarracín. (Fuente: Equipo EFAMED).

FICHA DE CARACTERIZACIÓN DE LAS GRANDES UNIDADES DE PAISAJE

Nº 45.07



Unidad:

Depresión Ibérica (45) Valle y llanos del Guadalaviar entre Cella y Teruel (07)

Descripción Breve:

Los corredores y depresiones ibéricas, son en general depresiones alargadas que separan las sierras ibéricas por lo que, con frecuencia, se orientan según la dirección NO-SE.

El valle y llano del Guadalaviar posee un clima continental con matices mediterráneos, con un paisaje muy urbanizado debido al núcleo cercano de Teruel. El cultivo dominante es de regadío.

CARACTERIZACIÓN BÁSICA: Geología, Edafología y Usos del Suelo



Areniscas, Conglomerados, arcillas calizas y evaporitas	Inceptisol – Ochrept - Xerochrept	Agrícola de Secano
Gravas, conglomerados, arenas y limos	Aridisol – Orthid - Calciorthid	Agrícola de Regadío
Calizas, dolomías y margas. Areniscas y conglomerados	Aridisol – Orthid - Camborthid	Ganadero
Conglomerados, areniscas, calizas, yesos y arcillas versicolores	Entisol – Orthent – Xerorthent+Xerofluvent	Masas de Agua
Cauce fluvial		Usos Artificiales
		Usos Naturales

CARACTERIZACIÓN HIDROLÓGICA: redes de drenaje y calidad de las aguas

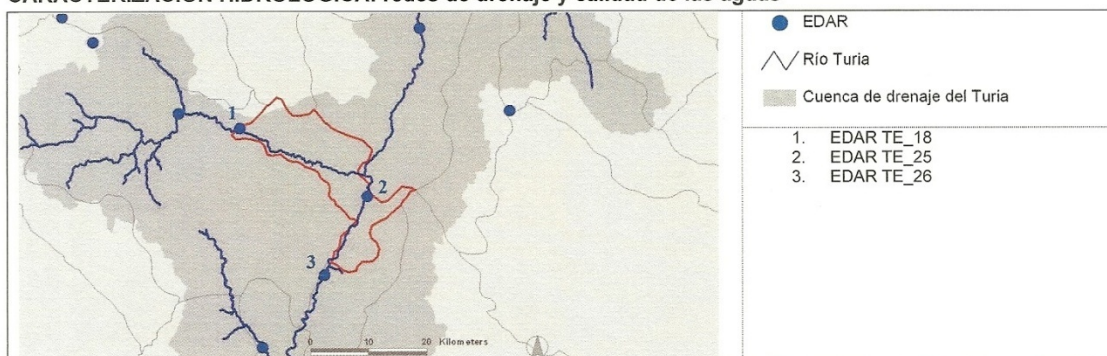
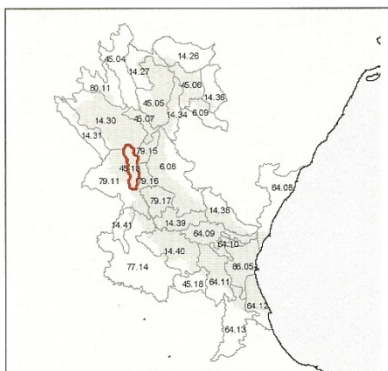


Figura 8.3. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 45.07, correspondiente al Valle y los llanos del Guadalaviar entre Cella y Teruel. (Fuente: Equipo EFAMED).

FICHA DE CARACTERIZACIÓN DE LAS GRANDES UNIDADES DE PAISAJE

Nº 45.13



Unidad:

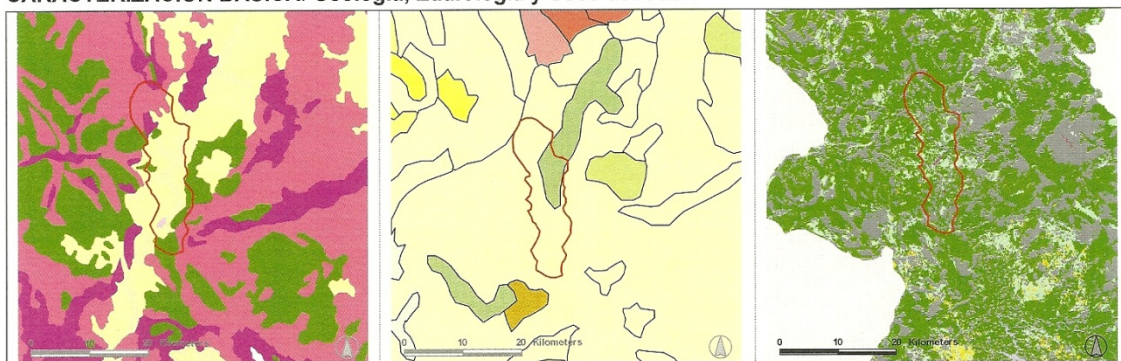
Corredor Ibérico (45) Surco de Ademuz (13)

Descripción Breve:

Los corredores y depresiones ibéricas, son en general depresiones alargadas que separan las sierras ibéricas por lo que, con frecuencia, se orientan según la dirección NO-SE.

El surco de Ademuz forma parte de un conjunto de depresiones muy heterogéneas con valles de fondo plano mas o menos ancho que separan entre sí sierras, muelas y parameras ibéricas.

CARACTERIZACIÓN BÁSICA: Geología, Edafología y Usos del Suelo



Areniscas, Conglomerados, arcillas calizas y evaporitas	Inceptisol – Ochrept - Xerochrept	Agrícola de Secano
Gravas, conglomerados, arenas y limos	Entisol – Orthent – Xerorthent+Xerofluvent	Agrícola de Regadío
Calizas, dolomías y margas. Areniscas y conglomerados		Ganadero
Conglomerados, areniscas, calizas, yesos y arcillas versicolores		Masas de Agua
Dolomías, calizas y margas. Areniscas		Usos Artificiales
		Usos Naturales

CARACTERIZACIÓN HIDROLÓGICA: redes de drenaje y calidad de las aguas

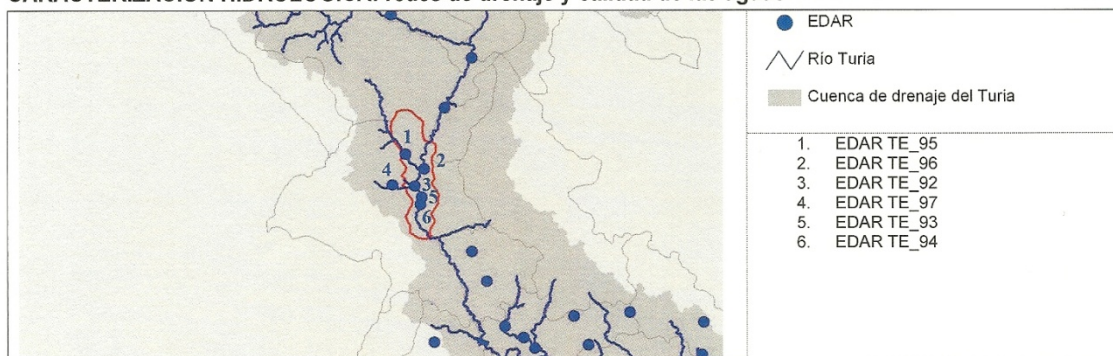
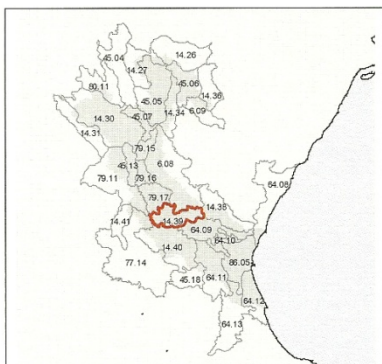


Figura 8.4. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 45.13, correspondiente al surco de Ademuz. (Fuente: Equipo EFAMED).

FICHA DE CARACTERIZACIÓN DE LAS GRANDES UNIDADES DE PAISAJE

Nº 14.39



Unidad:

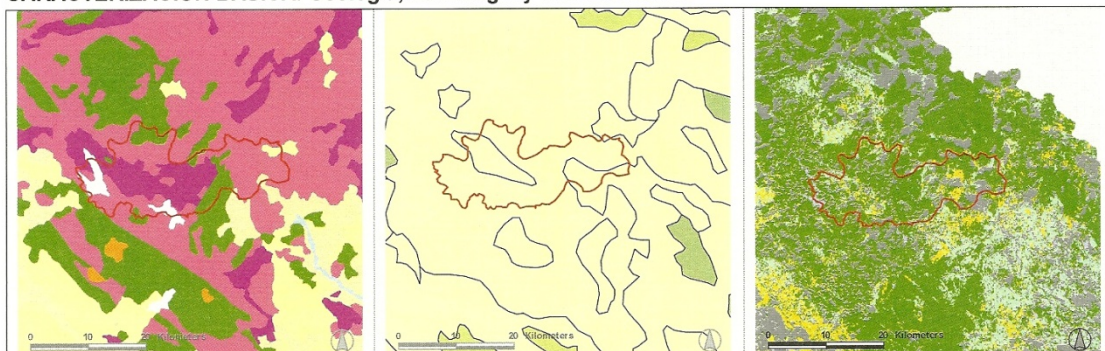
Sierra Ibérica (14) Sierras de Chelva -La Serranía- (39)

Descripción Breve:

Los tipos de paisaje de Sierras Ibérica, vienen definidos por una litología similar, calcárea, y por aprovechamiento tradicionales parecidos (pastoreo y explotación forestal de pino).

Las sierras de Chelva están modeladas sobre materiales calcáreos de la cobertura jurásico-cretácica plegada, bajo la cual afloran en algunos sectores materiales arcillosos del Keuper. Es un paisaje relativamente bajo y seco en conjunto.

CARACTERIZACIÓN BÁSICA: Geología, Edafología y Usos del Suelo



Areniscas, conglomerados, arcillas; calizas y evaporitas	Inceptisol – Ochrept - Xerochrept	Agrícola de Secano
Gravas, conglomerados, arenas y limos		Agrícola de Regadío
Calizas, dolomías y margas. Areniscas y conglomerados		Ganadero
Conglomerados, areniscas, calizas, yesos y arcillas versicolores		Masas de Agua
Dolomías, calizas y margas. Areniscas		Usos Artificiales
Cauce fluvial		Usos Naturales

CARACTERIZACIÓN HIDROLÓGICA: redes de drenaje y calidad de las aguas

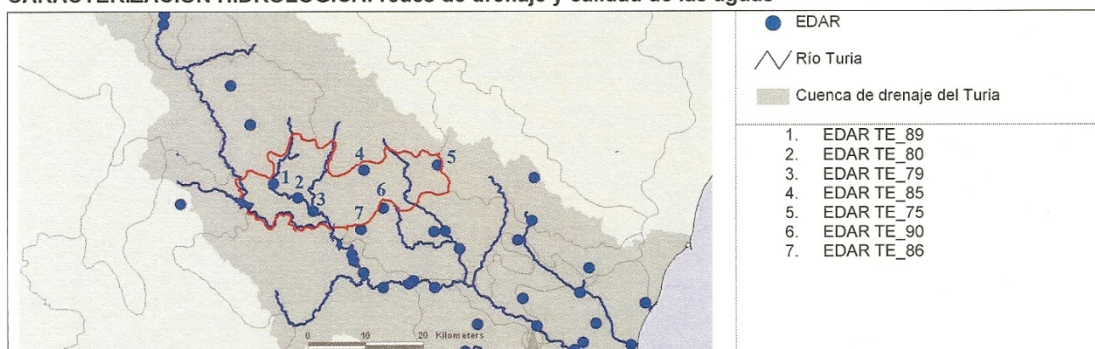
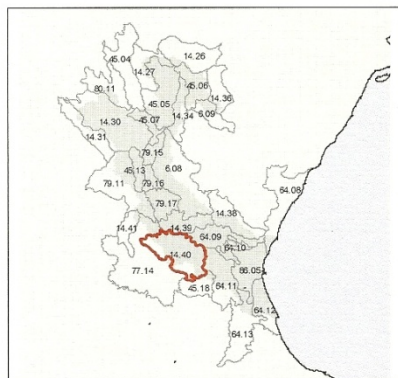


Figura 8.5. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 14.39, correspondiente a las sierras de Chelva -La Serranía-. (Fuente: Equipo EFAMED).

FICHA DE CARACTERIZACIÓN DE LAS GRANDES UNIDADES DE PAISAJE

Nº 14.40



Unidad:

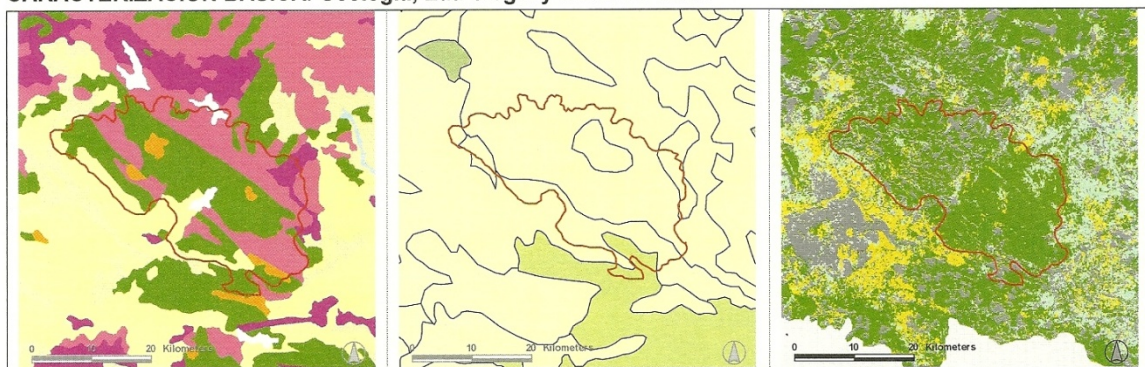
Sierra Ibérica (14) Sierras del Negrete y de los Bosques (40)

Descripción Breve:

Los tipos de paisaje de Sierras Ibérica, vienen definidos por una litología similar, calcárea, y por aprovechamiento tradicionales parecidos (pastoreo y explotación forestal de pino).

Las sierras del Negrete y de los Bosques son semejantes en su composición a las sierras de Chelva. Pero a diferencia de estas generan un paisaje mas elevado.

CARACTERIZACIÓN BÁSICA: Geología, Edafología y Usos del Suelo



Areniscas, conglomerados, arcillas; calizas y evaporitas	Inceptisol – Ochrept - Xerochrept	Agrícola de Secano
Gravas, conglomerados, arenas y limos	Inceptisol – Umbrept - Cryumbrept	Agrícola de Regadío
Calizas detríticas, calcarenitas, margas, arcillas y calizas		Ganadero
Calizas, dolomías y margas. Areniscas y conglomerados		Masas de Agua
Conglomerados, areniscas, calizas, yesos y arcillas versicolores		Usos Artificiales
Cauce fluvial		Usos Naturales
Dolomías, calizas y margas. Areniscas		

CARACTERIZACIÓN HIDROLÓGICA: redes de drenaje y calidad de las aguas

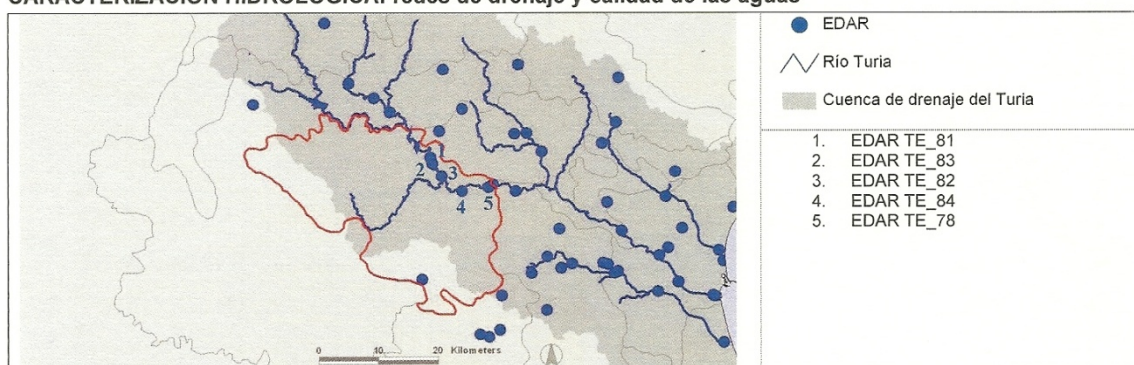
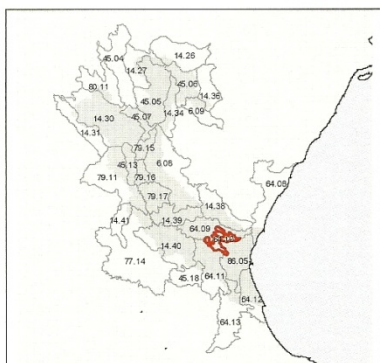


Figura 8.6. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 14.40, correspondiente a las sierras del Negrete y de los Bosques. (Fuente: Equipo EFAMED).

FICHA DE CARACTERIZACIÓN DE LAS GRANDES UNIDADES DE PAISAJE

Nº 64.10



Unidad:

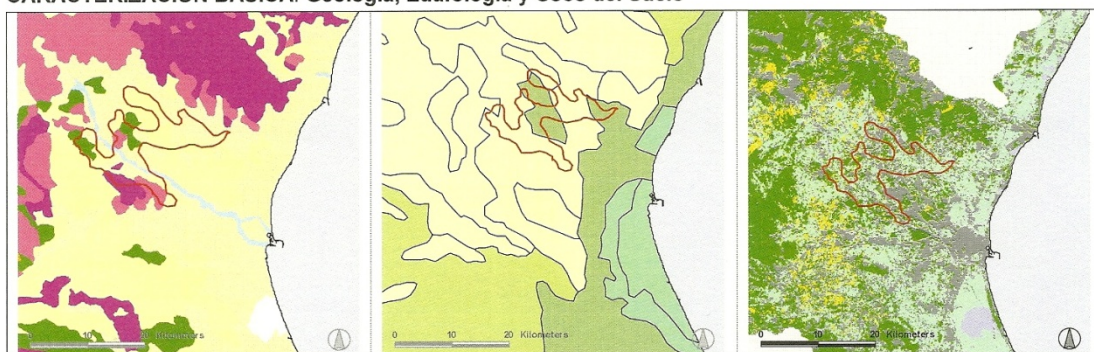
Llanos y Glacis Litorales y Prelitorales (64) Regadíos del Turia (10)

Descripción Breve:

Son paisajes con predominio de formas planas casi perfectas, suavemente basculadas hacia la costa. Su carácter litoral o prelitoral marca aspectos climáticos de gran incidencia paisajística, como la suavidad térmica y los déficits hídricos.

Como su nombre indica los regadíos del Turia se caracterizan por la elevada presencia de cultivos de regadío en su unidad.

CARACTERIZACIÓN BÁSICA: Geología, Edafología y Usos del Suelo



Areniscas, Conglomerados, arcillas calizas y evaporitas	Inceptisol – Ochrept - Xerochrept	Agrícola de Secano
Gravas, conglomerados, arenas y limos	Entisol – Orthent – Xerorthent+Xerofluvent	Agrícola de Regadío
Calizas, dolomías y margas. Areniscas y conglomerados		Ganadero
Conglomerados, areniscas, calizas, yesos y arcillas versicolores		Masas de Agua
Cauce fluvial		Usos Artificiales
Dolomías, calizas y margas. Areniscas		Usos Naturales

CARACTERIZACIÓN HIDROLÓGICA: redes de drenaje y calidad de las aguas

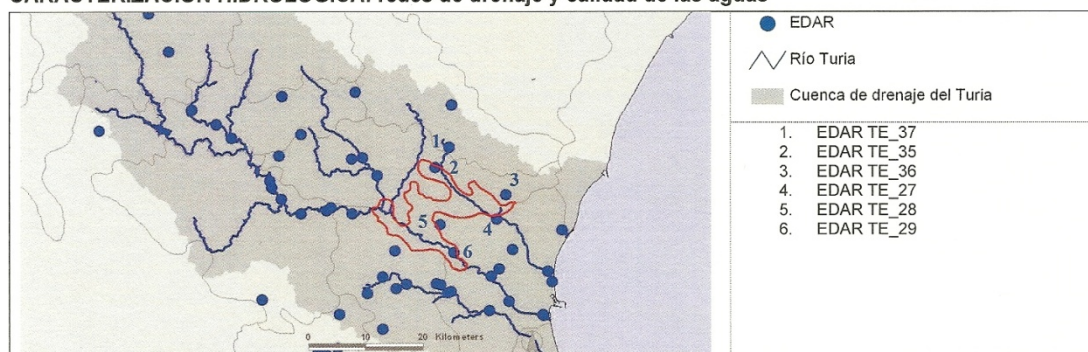
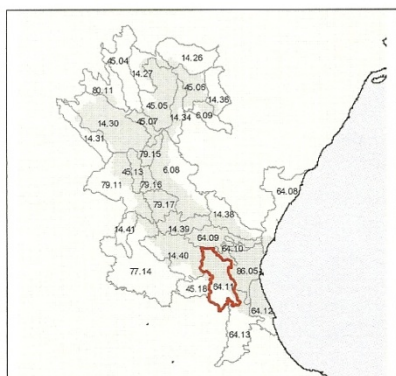


Figura 8.7. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 64.10, correspondiente a los regadíos del Turia. (Fuente: Equipo EFAMED).

FICHA DE CARACTERIZACIÓN DE LAS GRANDES UNIDADES DE PAISAJE

Nº 64.11



Unidad:

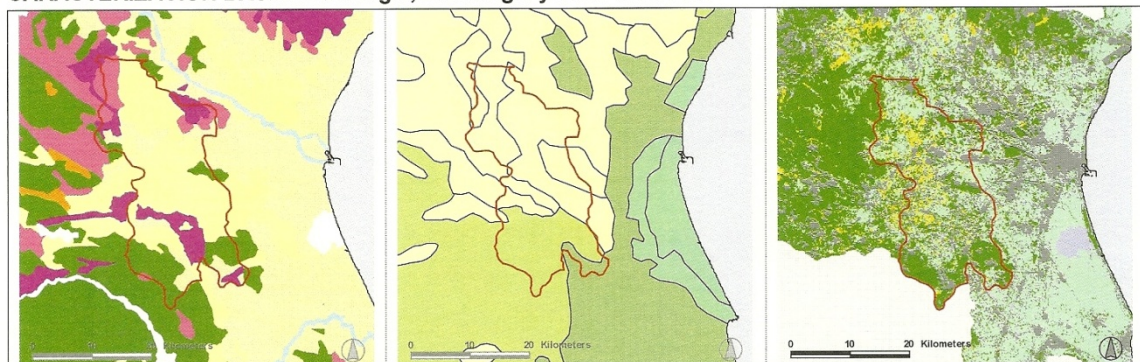
Llanos y Glacis Litorales y Prelitorales (64) Pla de Quart (11)

Descripción Breve:

Son paisajes con predominio de formas planas casi perfectas, suavemente basculadas hacia la costa. Su carácter litoral o prelitoral marca aspectos climáticos de gran incidencia paisajística, como la suavidad térmica y los déficits hídricos.

El Pla de Quart se caracteriza por la presencia mezclada de cultivos mediterráneos tanto de secano como de regadío y así como una elevada urbanización.

CARACTERIZACIÓN BÁSICA: Geología, Edafología y Usos del Suelo



Areniscas, Conglomerados, arcillas calizas y evaporitas	Inceptisol – Ochrept - Xerochrept	Agrícola de Secano
Gravas, conglomerados, arenas y limos	Inceptisol – Umbrept - Cryumbrept	Agrícola de Regadío
Calizas, dolomías y margas. Areniscas y conglomerados	Entisol – Orthent – Xerorthent+Xerofluvent	Ganadero
Conglomerados, areniscas, calizas, yesos y arcillas versicolores		Masas de Agua
Cauce fluvial		Usos Artificiales
Dolomías, calizas y margas. Areniscas		Usos Naturales

CARACTERIZACIÓN HIDROLÓGICA: redes de drenaje y calidad de las aguas

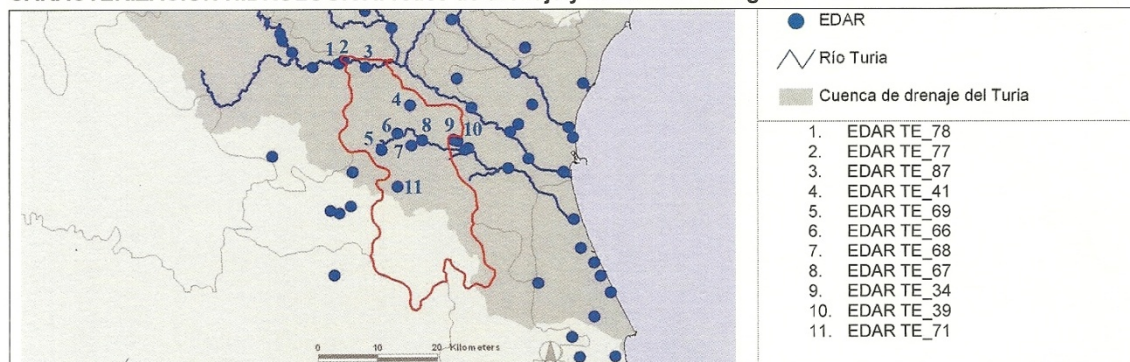


Figura 8.8. Ficha de caracterización de la unidad de paisaje nº 64.11, correspondiente al Plan de Quart. (Fuente: Equipo EFAMED).